

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

U.E.R. — P.C.B.

THESE

présentée à l'Université de Nancy I
pour l'obtention du grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

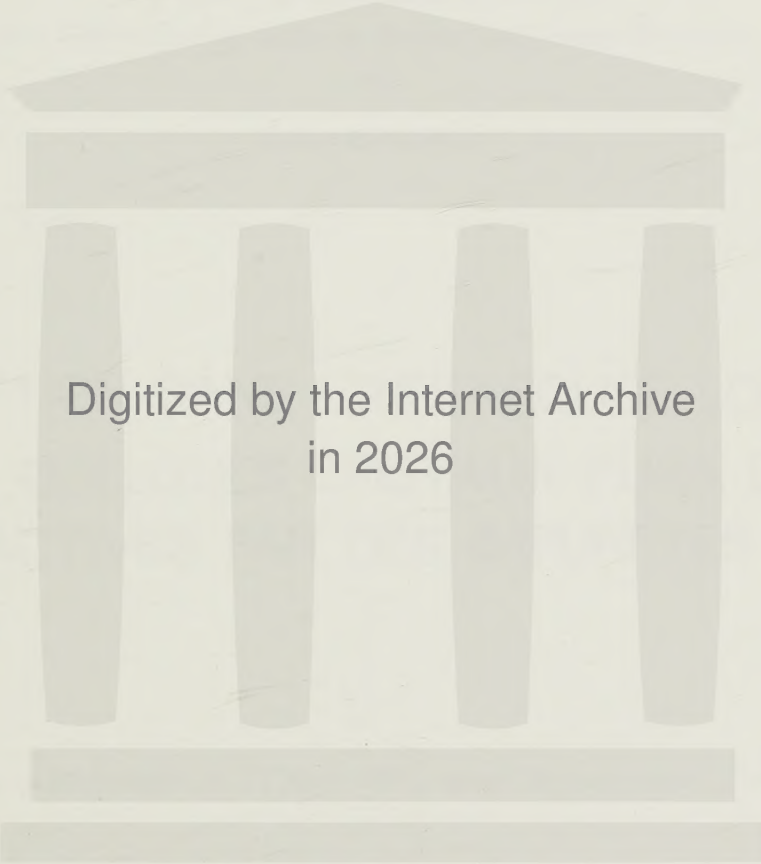
Xavier GERBAUX

ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE QUELQUES CRISTAUX PURS ET ACTIVES PAR DES IMPURETES

Soutenue publiquement le 23 Avril 1971, devant la commission d'examen

JURY

MM.	J. BARRIOL	Président
	A. HADNI	Examineur
	J. LECOMTE	Invités
	R. FREYMANN	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0022

THESE

présentée à l'Université de Nancy I
pour l'obtention du grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par

Xavier GERBAUX

ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN
DE QUELQUES CRISTAUX PURS ET
ACTIVES PAR DES IMPURETES

Soutenue publiquement le 23 Avril 1971, devant la commission d'examen

JURY

MM.	J. BARRIOL	Président
	A. HADNI	Examineur
	J. LECOMTE	Invités
	R. FREYMANN	



Monsieur le Professeur HADNI m'a accueilli dans son laboratoire et proposé le sujet du présent mémoire. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour toute sa sollicitude, ses nombreux conseils et suggestions, ses bienveillants encouragements, et les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je prie Monsieur Jean LECOMTE, membre de l'Institut, de bien vouloir agréer l'hommage de ma respectueuse gratitude, pour son haut parrainage.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur BARRIOL d'avoir bien voulu accepter de participer au jury, ainsi que Monsieur le Professeur FREYMANN qui me fait l'honneur de sa présence.

Monsieur le Professeur LEGRAS a mis le calculateur de l'Institut Universitaire de Calcul Automatique à notre disposition, me permettant d'exploiter le programme d'analyse de Fourier que Madame CONNES, Directeur de Recherche à l'observatoire de Meudon, nous a aimablement communiqué. Je les remercie vivement de leur précieuse contribution. J'associe à ces remerciements le personnel de l'I. U. C. A. et particulièrement Monsieur LAMBERT, qui a participé à l'élaboration de divers programmes

de calcul. Que Madame ZELLER et Monsieur MILLIER du Centre National de la Recherche Forestière reçoivent mes sincères remerciements pour leurs aimables services.

Je remercie amicalement Monsieur BARTHEL de son efficace et précieuse collaboration dans la préparation des clathrates.

Enfin je remercie tout le personnel du laboratoire, les techniciens pour leur aide fréquente et souvent indispensable, ainsi que mes collègues chercheurs qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

INTRODUCTION.

CHAPITRE I - INSTRUMENTATION.

I.1. INTRODUCTION

I.2. OPTIQUE DE L'INTERFEROMETRE

I.3. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA TRANSMISSION DU GUIDE

I.4. PORTE ECHANTILLON DE L'INTERFEROMETRE

I.5. ELECTRONIQUE DE L'INTERFEROMETRE

I.6. ANALYSE NUMERIQUE DIGITALE

I.7. ANALYSE ANALOGIQUE

7.1. Relation entre la fréquence électrique analysée et la fréquence de l'onde électromagnétique examinée

7.2. Résolution d'analyse

7.3. Résolution limite par voie photographique

7.4. Apodisation

7.5. Critique de la méthode analogique

CHAPITRE II - CRISTAUX PURS.

II.1. INTRODUCTION

II.2. CRISTAUX MINERAUX

2.1. Cristaux minéraux covalents ou ioniques

1.A) Diamant

1.B) Cuprite

2.2. Cristaux minéraux moléculaires

2.A) Nature des raies d'absorption des cristaux moléculaires

2.B) Identification des raies de l'iodure d'étain

II.3. CRISTAUX ORGANIQUES

3.1. Introduction

3.2. Cristaux à liaisons de Van der Waals

2.A) Introduction

2.B) Naphtalène, durène, anthracène

3.3. Cristaux comportant des liaisons par ponts hydrogène

3.A) Acide benzoïque

3.B) Pyrazine

3.C) Imidazole

3.D) Hydroquinone

3.4. Cristaux à associations moléculaires complexes

4.A) Relation entre la conductivité σ et le coefficient de transmission T

4.B) Résultats expérimentaux

3.5. Cristaux liquides

CHAPITRE III - CRISTAUX ACTIVES PAR DES IMPURETES

III.1. INTRODUCTION

1.1. Différents cas d'impuretés

1.2. Rappel de quelques processus d'absorption infrarouge dans les cristaux

III.2. CRISTAUX MINERAUX

2.1. Absorption induite dans le bromure de potassium

2.2. Transitions électroniques dans l'émeraude

III.3. CRISTAUX ORGANIQUES

3.1. Clathrates d'hydroquinone

1.A) Propriétés

1.B) Préparation et analyse des clathrates

1.C) Résultats publiés antérieurement à notre étude

1.D) Etude de la première raie de rotation pure de l'acide chlorhydrique dans l'hydroquinone

3.2. Cristaux mixtes organiques

2.A) Introduction

2.B) Naphtalène-Durène

2.C) TGS-TGSe

CONCLUSIONS.

INTRODUCTION

On doit attacher beaucoup d'importance à la qualité des résultats expérimentaux, pour que l'interprétation et la théorie s'appuient sur des bases sérieuses.

Notre premier travail a été d'essayer d'obtenir de bonnes conditions expérimentales en spectrométrie par transformation de Fourier. Lorsque la méthode nous a paru au point, nous l'avons utilisée à l'étude de cristaux, entre 100 et 2000 microns.

Les cristaux ioniques et organiques présentent des raies d'absorption dans l'infrarouge lointain, dues aux vibrations élastiques du réseau. Les molécules ou les ions soumis à l'agitation thermique, sont capables d'absorber de l'énergie électromagnétique, lorsqu'il y a résonance. On décèle ainsi les mouvements de vibrations élastiques pour lesquels toutes les particules identiques sont en phase dans tout le cristal.

Des impuretés disséminées dans un cristal peuvent mettre en évidence des modes de vibrations normalement inactifs à l'infrarouge, si le cristal est pur. Ce sont les modes pour lesquels toutes les particules identiques du réseau ne sont plus en phase.

Certains cristaux ont une structure présentant des cavités susceptibles de recevoir les molécules de substances étrangères. On peut ainsi former des complexes où les produits en présence gardent leur individualité. D'une part le réseau présente

pratiquement le même spectre d'absorption infrarouge, qu'il soit vide ou rempli. D'autre part, les molécules emprisonnées, isolées les unes des autres, réagissent individuellement comme à l'état gazeux. Cet isolement artificiel des molécules permet de les étudier dans un état pseudo gazeux, à des températures où pour les conditions habituelles de pression, ces substances sont condensées.

CHAPITRE I

I N S T R U M E N T A T I O N

1.1. INTRODUCTION.

La région spectrale de l'infrarouge lointain est un domaine d'accès encore difficile. Cela provient surtout de ce que toutes les sources d'infrarouge connues à ce jour émettent peu dans cette région. L'énergie totale délivrée par un brûleur à vapeur de mercure HPK 125 Philips est de l'ordre de 10^{-6} W, entre 100 et 2.000 microns. Les récepteurs pourtant très sensibles, un récepteur de Golay peut détecter 10^{-10} W, sont employés aux limites de leurs possibilités.

Soulignons que des progrès importants ont été réalisés ces dernières années (1). Les lasers à gaz permettent de disposer d'énergies égales au centième de Watt, pour des raies émises avec une limite de résolution meilleure que le millième de cm^{-1} . Ils ne peuvent être employés que dans des cas très particuliers du fait de leur émission quasi monochromatique. Les récepteurs bolométriques au germanium atteignent une sensibilité 10 à 100 fois supérieure à celle du récepteur pneumatique de Golay.

Les interféromètres de Michelson rivalisent en efficacité avec les spectromètres à réseaux à hautes performances dans l'infrarouge lointain. Etant donné le peu d'énergie mise en jeu, l'avantage principal d'un interféromètre est d'analyser chaque élément spectral pendant toute la durée d'un enregistrement.

Le rapport signal sur bruit est amélioré s'il s'agit d'un bruit blanc.

La plupart des résultats spectroscopiques présentés dans ce mémoire ont été obtenus à partir de deux instruments différents.

Le premier est la version commerciale d'un prototype conçu au laboratoire (2) (3) (4). Cet appareil est le spectromètre SI 36 construit par la Société CAMECA. Nous avons participé au réglage optique du premier appareil de la série (5). Le domaine de longueurs d'onde couvert par le SI 36 s'étend de 40 à 700 microns (6).

Le second appareil employé est un interféromètre de Michelson à lentilles de quartz, réalisé au laboratoire et présenté pour la première fois en 1961 (7). Il n'a pas été utilisé aussitôt après sa construction car on ne disposait pas sur place de calculateur suffisant pour obtenir les spectres de luminance, à partir des interférogrammes.

1.2. OPTIQUE DE L'INTERFEROMETRE.

En 1967, nous avons repris la première maquette de l'interféromètre, en conservant tout le dispositif optique, à l'exception de la source et du support de lame séparatrice. Le brûleur à vapeur de mercure Philips UA 2 de 250 Watts a été remplacé par un HPL * de 400 Watts. Nous avons réalisé un support de lame séparatrice permettant une mise en place rapide et précise des différentes lames utilisées.

* Philips-Eclairage - Eindhoven, Hollande.

L'interféromètre est disposé sur une platine circulaire de 70 cm de diamètre, en duralumin, d'épaisseur suffisante, 16 mm, pour éviter des fléxions trop importantes. Le tout est placé dans une cuve à vide, pour s'affranchir de l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique. La Figure 1 donne le schéma optique de l'interféromètre (8). Une lentille collimatrice en quartz (L_1), de diamètre $\phi = 50$ mm et de distance focale $f = 80$ mm, taillée perpendiculairement à l'axe optique, donne un faisceau parallèle à partir d'une image égale à la source (Hg) obtenue à l'aide d'un miroir sphérique (M_1) de diamètre $\phi = 120$ mm et de distance focale $f = 200$ mm.

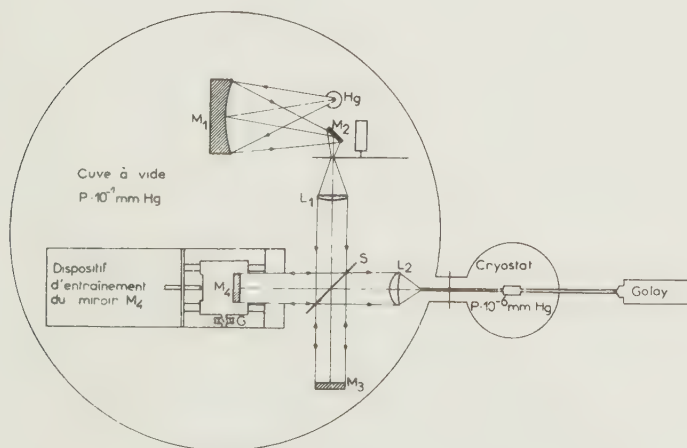


Figure 1 - Schéma de principe de l'interféromètre.

Le faisceau parallèle issu de la lentille collimatrice est intercepté par une lame séparatrice (S) en mylar, d'épaisseur convenable (Tableau I).

TABLEAU I

Domaine (microns)	Epaisseur de la lame séparatrice	Filtre
100 à 400	13 microns	Polythène noir (e = 80 microns)
200 à 650	50 microns	Polythène noir (e = 80 microns)
500 à 2000	125 microns	Polythène noir (e = 80 microns) Mousse de polythène (e = 6 mm)

Les miroirs fixe et mobile (M_3 et M_4) ont une section carrée de 55 mm de côté. Ils renvoient les deux faisceaux sur la séparatrice, qui les recombine en direction de l'objectif de chambre (L_2), formé d'une lentille de quartz, de diamètre $\phi = 50$ mm et de distance focale $f = 40$ mm. Au foyer de cette lentille, on obtient une image codée dont le diamètre est deux fois plus petit que celui de la source. Les lentilles en quartz permettent d'éliminer les petites longueurs d'ondes, par la célèbre méthode de l'isolement focal de Rubens (9). Toutefois, du fait de l'absorption du quartz, le seuil d'exploitation de l'appareil se situe à 100 microns. La plage de longueurs d'ondes disponibles, comprise entre 100 et 2000 microns, est couverte en trois domaines se chevauchant largement : Tableau I. Chaque lame séparatrice est utilisée dans le domaine de longueurs d'ondes correspondant à son premier maximum de réflexion (10).

Le chariot d'entraînement du miroir mobile permet

2,5 cm de course et donne une limite de résolution $d = \frac{1}{2,5} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ pour un interférogamme symétrique.

Dans ces conditions, l'anneau central d'interférences présente un rayon $R = F (\lambda / \Delta)^{1/2} = 2,5 \text{ mm}$, où F est la distance focale de l'objectif de chambre (L_2), λ la longueur d'onde prise égale à 100 microns et Δ la différence de chemin optique maximale : $\Delta = 2,5 \text{ cm}$. Le faisceau issu de l'anneau central d'interférence est dirigé vers l'extérieur de l'interféromètre, à travers un guide de lumière en acier inoxydable ayant 5mm de diamètre. Ce guide débouche au niveau de la carotte d'un cryostat à hélium liquide. Un guide coaxial et identique au précédent est placé derrière la carotte, pour transmettre le faisceau lumineux à un récepteur de Golay placé à l'extérieur du cryostat. La transmission des guides de lumière n'est que de 15 % comme nous le verrons, du fait de la grande ouverture du faisceau à l'entrée, des coupures dans le guide nécessaires pour placer l'échantillon et d'un cône placé à son extrémité pour diminuer le diamètre de 5 à 3 mm et l'adapter à la fenêtre du récepteur.

1.3. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA TRANSMISSION DU GUIDE UTILISE.

Nous avons mesuré la transmission d'un guide continu de 30 cm de long. Il conduit l'image d'interférence du plan focal de l'objectif de chambre à la fenêtre d'entrée du récepteur, avec un coefficient de transmission égal à 30 %. Par ailleurs les quatre coupures du guide qui se situent au niveau du porte-objet font perdre 50 % du signal.

Le cône de lumière à l'extrémité du guide ne rejette théoriquement pas de lumière : il a 1 cm de longueur, 5 mm de diamètre à l'entrée et 3 mm de diamètre à la sortie. La construction géométrique de Williamson (11) montre que même les rayons les plus inclinés arrivent à atteindre la fenêtre d'entrée du récepteur (Figure 2a). Si sa surface possédait un poli optique, son rendement serait égal à 100 %.

Nous avons étudié la transmission du guide, en fonction de deux paramètres identiques : d'une part en fonction de la largeur d'une coupure du guide, et d'autre part en fonction du diamètre d'ouverture du collimateur.

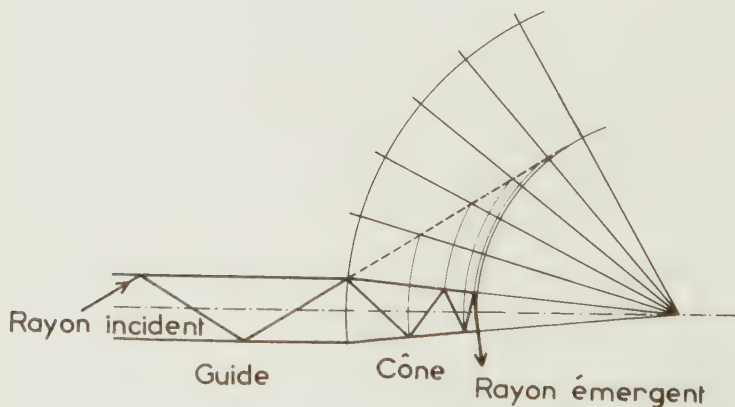


Figure 2a - Progression des rayons de plus grande incidence dans le cône de lumière (11).

Géométriquement, pour une coupure de largeur x , les rayons se réfléchissant à des intervalles de longueur X , sont éliminés dans la proportion x/X (Figure 2b). Il est évident que si X est plus petit que x , le rayon est totalement éliminé. Un rayon dont le pas de réflexion est X , provient d'un point de l'objectif de chambre situé à une distance r du centre de cet objectif, telle que $r/2,5 = 80/X$, soit $r = 200/X$. Ceci permet d'évaluer la quantité de rayonnement provenant des différentes régions annulaires de la lentille. L'écartement croissant du guide revient en première approximation à la fermeture progressive de l'objectif de chambre, ou du collimateur. En diaphragmant l'une des lentilles on trouve des résultats à peu près comparables.

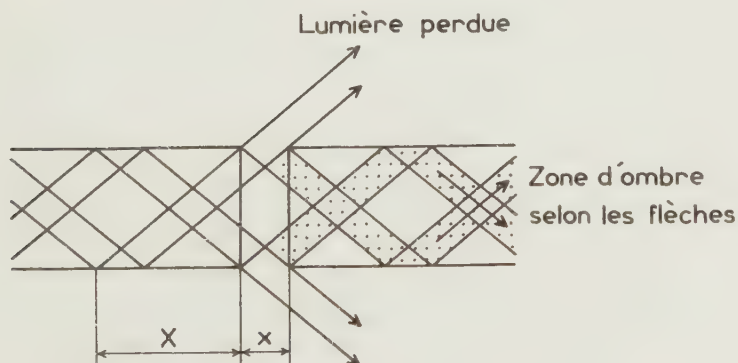


Figure 2b - Ombre causée par la coupure du guide.

TABLEAU II

1 -	Rayon de l'objectif de chambre : R (mm)	
2 -	Pas des réflexions dans le guide : X (mm)	
3 -	Transmission du guide mesurée avec une coupure : $x = X$	
4 -	Transmission des radiations issues des circonférences de rayon R	$x = 20$
		$x = 13$
		$x = 10$
		$x = 8$
		$x = 4$
5 -	Contributions calculées des différentes couronnes	
6 -	Transmissions mesurées avec un diaphragme de rayon $r = R_{\text{Max.}}$	
7 -	Flux incident en fonction de la surface de la lentille (unités arbitraires pour des couronnes de 1 mm de large)	
8 -	Nombre de réflexions dans le guide	
9 -	Flux transmis en supposant un facteur de réflexion égal à 96 % (unités arbitraires)	
10 -	Valeurs en pourcentages des flux calculés avec le facteur de réflexion de 96 %	

5	10	15	20	25	
40	20	13	10	8	4
	0,12	0,23	0,33	0,43	0,70
0,50	0	0	0	0	
0,67	0,35	0	0	0	
0,75	0,50	0,23	0	0	
0,80	0,60	0,40	0,20	0	
0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	
0,24 $0 < R < 5$	0,20 $5 < R < 10$	0,22 $10 < R < 15$	0,15 $15 < R < 20$	0,16 $20 < R < 25$	
0,07	0,30 $0 < R < 10$	0,62 $0 < R < 15$	0,88 $0 < R < 20$	1 $0 < R < 25$	
30	60	90	110	130	
7	15	22	30	38	76
22	33	40	30	26	
0,14	0,22	0,26	0,20	0,17	

Le Tableau II présente les résultats des mesures effectuées en fonction de la largeur de coupure du guide (3e ligne), et de la fermeture du diaphragme (6e ligne).

Un calcul approché nous a permis de déduire des transmissions mesurées en fonction des coupures, quelle pouvait être la contribution des différentes couronnes du faisceau au niveau de la lentille, dans l'énergie détectée. Les valeurs obtenues sur la cinquième ligne sont comparables aux mesures faites avec un diaphragme, pour les rayons d'ouvertures supérieures à 10 mm.

La dernière partie du tableau présente la répartition des flux provenant des différentes couronnes de la lentille. Nous avons supposé une densité de radiations uniforme à la surface de la lentille et un facteur de réflexion du guide de 96 %. Les valeurs trouvées sont assez proches de celles observées.

Il ressort de cette étude qu'en première approximation les radiations atteignant la fenêtre d'entrée du récepteur sont réparties à peu près uniformément en angles d'incidences. Les rayons à grands angles d'incidence plus nombreux à l'entrée du guide (7e ligne du tableau) sont moins bien transmis et atteignent le récepteur en quantité à peu près égale à celle des rayons de plus faible incidence. Le guide a un coefficient de réflexion voisin de 96 %.

1.4. PORTE-ECHANTILLON DE L'INTERFEROMETRE.

La carotte du cryostat peut recevoir des échantillons cylindriques de 5 à 7 mm de diamètre, dont la longueur maximale peut atteindre 60 mm. Des échantillons d'épaisseur inférieure à 5 mm peuvent avoir un diamètre compris entre 5 et

16 mm. Le réservoir central du cryostat présente une capacité d'un litre d'hélium liquide et se termine par la carotte porte-échantillon. On peut conserver l'hélium liquide pendant près de neuf heures après remplissage. Cette autonomie permet d'explorer toute la plage de longueurs d'ondes couvertes par les trois domaines du Tableau I. Une étanchéité totale est assurée entre le cryostat et la cuve de l'interféromètre, on peut ainsi changer de lame séparatrice pendant que le cryostat reste froid. Le réservoir d'azote périphérique se termine par un écran amovible qui isole la carotte de l'enceinte extérieure.

Un hublot est aménagé sur la paroi extérieure du cryostat au niveau du guide de lumière. Il permet de placer le porte-échantillon exactement dans l'axe des guides, en compensant le retrait produit par le refroidissement, à l'aide d'une bague fileté manipulée de l'extérieur. Le retrait atteint 3 mm lorsque le cryostat est refroidi à l'hélium liquide. On règle aussi la position des guides de part et d'autre du porte-échantillon, pour rétrécir au maximum les deux coupures.

Le cryostat peut être remplacé par un support chauffant permettant d'élever la température de l'échantillon jusqu'à 250°C. La température est contrôlée par un régulateur RIIC TEM 1.

Les échantillons liquides ou sublimables sont placés dans une cuve à fenêtres de quartz (Figure 3). On ferme hermétiquement cette cuve après remplissage. Ses dimensions permettent de l'introduire dans le cryostat et dans le support chauffant pour porter les échantillons aux températures désirées.

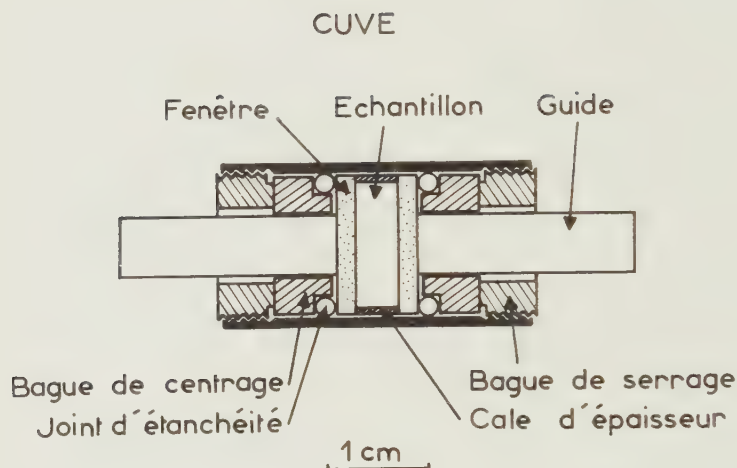


Figure 3 - Schéma de la cuve porte-échantillon

1.5. ELECTRONIQUE DE L'INTERFEROMETRE.

La Figure 4 donne le schéma de principe de l'ensemble électronique. L'amplificateur à détection de phase est celui équipant les spectromètres CAMECA. Le dispositif comporte deux moyens distincts d'effectuer l'analyse de Fourier afin d'obtenir les luminances $L_{\dot{\nu}_i}$ pour les différentes fréquences $\dot{\nu}_i$ contenues dans le flux $\phi(t)$ détecté par le récepteur (12) :

$$\phi(t) = \int_{\dot{\nu}=0}^{\dot{\nu}_{\max.}} 2 L_{\dot{\nu}} R T E \left[1 + \cos \frac{4\pi n v}{c} \dot{\nu}_t \right] d\dot{\nu}$$

où RT est le produit Réflexion par Transmission caractérisant la lame séparatrice employée (10), E est l'étendue géométrique du

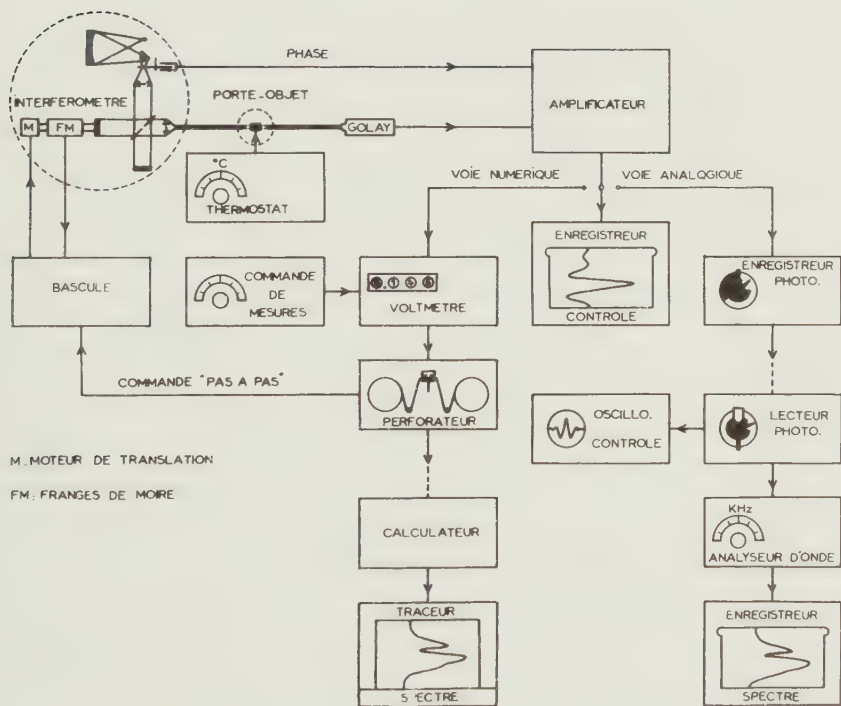


Figure 4 - Schéma de l'installation électronique de l'interféromètre. La voie numérique et la voie digitale s'utilisent séparément.

faisceau, c/n est la vitesse de l'onde dans le milieu de propagation, v est la vitesse de déplacement du miroir mobile.

Nous disposons d'une part de la méthode numérique digitale, d'autre part d'une méthode analogique par voie photographique (13).

1.6. ANALYSE NUMERIQUE DIGITALE.

La voie numérique comporte un voltmètre numérique AOIP commandant une perforatrice Ohrtronics 110 R. Le déclenchement des mesures est piloté par un générateur d'impulsions à fréquence variable. Les mesures sont prises à intervalles réguliers de 5 à 30 secondes selon la constante de temps sélectionnée sur l'amplificateur et comprise entre 2 et 10 secondes. La perforation d'une mesure provoque la translation du miroir mobile, stoppé par le passage d'une frange de Moire d'un couple de grilles dont l'une est solidaire du miroir, l'autre fixe. Le pas du déplacement est $X = 20$ microns, l'accroissement de différence de chemin optique entre deux mesures est donc $2X = 40$ microns. Une série de mesures comporte dans les conditions habituelles d'utilisation, 250 points correspondant à un déplacement total de $250 \times 0,004 = 1$ cm et à une résolution $\delta \dot{V} = 1/\Delta = 2 \text{ cm}^{-1}$. La différence de chemin optique maximum de part et d'autre du pic central a pour valeur $\Delta = 0,5$ cm. La durée d'enregistrement est dans les conditions habituelles, égale à une heure pour chacun des deux premiers domaines, et à deux heures pour le domaine compris entre 500 et 2000 microns.

La méthode numérique employée est celle déjà décrite (4) de Cooley et Tuckey (15) adaptée à notre problème avec le

concours du laboratoire de Madame Connes (16). Cette méthode est surtout intéressante car d'une part son exécution est rapide : en FORTRAN un ordinateur CII 10070 exécute le programme appliqué à 4.000 points en 20 secondes, d'autre part elle ne nécessite pas un repérage exact du pic central (17). La méthode Composite Généralisée (18) est plus précise d'une décimale : $1/10.000$, mais elle est deux fois plus longue à l'exécution. Elle présente aussi l'intérêt de pouvoir effectuer des calculs sur un interférogramme découpé en morceaux s'il est très long.

1.7. ANALYSE ANALOGIQUE.

La voie analogique se compose d'un matériel plus réduit que la voie numérique. Le principe de la méthode a déjà été décrit (13)(19), et breveté *. Son avantage principal est de pouvoir obtenir le spectre, sans recourir à un ordinateur, aussitôt après l'enregistrement d'un interférogramme. Nous enregistrons un interférogramme symétrique, avec $\Delta = 1$ cm pour différence de chemin optique maximal. La résolution est $d\tilde{\nu} = 1/\Delta = 1 \text{ cm}^{-1}$; ceci s'effectue en 40 mn de temps. L'analyse de l'interférogramme nécessite un temps voisin de 30 à 45 minutes.

L'interférogramme symétrique est enregistré en coordonnées polaires sur papier Polaroid Type 51. Le papier photographique est impressionné par l'image d'une fente lumineuse dont

* Brevet déposé en France sous le n° 122.823 du 29/9/67 et sous le n° 6.932.159 du 29/9/69 au nom de l'ANVAR.

la longueur est modulée proportionnellement aux ordonnées instantanées de l'interférogramme. Pendant la durée de l'enregistrement la fente décrit un cercle complet autour de l'origine des coordonnées (20). Pour l'analyse, le cliché est fixé sur un plateau tournant dont l'axe de rotation est confondu avec l'origine des coordonnées polaires d'enregistrement. A travers une fente, une cellule photoélectrique de lecture reçoit la lumière d'éclairage réfléchie par l'interférogramme en rotation. Ce signal est exploité avec un analyseur d'onde. On contrôle la bonne reproduction de l'interférogramme avec un oscillographe branché parallèlement à l'analyseur d'onde.

1.7.1. Relation entre la fréquence électrique analysée et la fréquence de l'onde électromagnétique examinée.

La plus grande longueur d'onde contenue entièrement dans l'interférogramme est $\lambda_M = 2\Delta$. Elle correspond à la fréquence la plus basse qui puisse être analysée :

$\dot{V}_0 = (1/\lambda_M) \text{ cm}^{-1}$. Toutes les fréquences analysées sont des multiples de cette fréquence fondamentale de l'interférogramme. La fréquence du signal électrique analysé, correspondant à $\dot{V}_0$, est la fréquence de rotation du disque : $N_0 = 25 \text{ c.s}^{-1}$. Pour une fréquence $\dot{V} = n \dot{V}_0$, la fréquence électrique d'analyse correspondante sera : $N = n N_0 = (\dot{V} / \dot{V}_0) N_0 = 2 N_0 \Delta \dot{V} = 50 \cdot \Delta \cdot \dot{V} \text{ c s}^{-1}$ où Δ est exprimé en cm et $\dot{V}$ en cm^{-1} .

1.7.2. Résolution d'analyse.

La résolution d'analyse d'un interférogramme est directement liée à la longueur de l'interférogramme. Le pas

d'analyse des fréquences est $1/\lambda_M = 1/2\Delta = (1/2)d\dot{V}$, d'après ce que nous avons indiqué au paragraphe 1.6. La valeur $d\dot{V}$ représente la résolution liée à la longueur de l'enregistrement de l'interférogramme. Il y a donc deux analyses par élément spectral, ce qui est insuffisant. Le moyen de réduire le pas des mesures est d'allonger artificiellement l'interférogramme, comme cela est pratiqué dans la méthode d'analyse numérique utilisée. Nous ne faisons qu'une lecture pour trois rotations d'interférogramme. On obtient ainsi une longueur d'onde maximale analysée $\Lambda = 3\lambda_M$ d'où $\dot{V}_0 = 1/\Lambda = 1/6\Delta = (1/6)d\dot{V}$. On a ainsi un élément spectral défini par six points. Le rapport entre la fréquence électrique et la fréquence de l'onde analysée reste le même car $N'_0 = N_0/3$ et $\Delta' = 3\Delta$ d'où $N'_0\Delta' = N_0\Delta$.

1.7.3. Résolution limite par voie photographique.

Les clichés photographiques permettent une résolution souvent suffisante et en particulier vers les basses fréquences. Nous déterminons la résolution limite pour une fréquence donnée, en tenant compte de la place offerte par un cliché, et de la largeur de la fente de lecture. Cela revient à calculer combien d'éléments d'interférogramme contenus dans un cliché peuvent être lus correctement. Ce nombre est égal à celui des intervalles spectraux correspondants.

Dans les conditions actuelles, l'interférogramme est enregistré sur une couronne de rayon moyen égal à 3,5 cm, soit un périmètre au moins égal à 20 cm, et une longueur disponible de 10 cm pour un demi interférogramme. Nous supposons le pinceau lumineux d'impression plus fin que la largeur du champ de

lecture du cliché que nous estimons égal à 0,1 mm. Il est ainsi possible de lire avec une bonne définition un élément d'interféro-gramme de 0,4 mm de large. Le contenu utile de l'interféro-gramme peut donc être du nombre $n = 10/0,04 = 250$ éléments. L'on- de correspondant à la fréquence maximale à analyser devra être contenu $n/2$ fois dans la plage considérée. L'accroissement de différence de chemin optique correspondant à la demi longueur d'onde est $d\Delta = \Delta / n = \lambda / 2 = 1/2 \dot{V}_M$. La relation entre la fréquence maximale désirée et la différence de chemin optique totale est donc : $\Delta = n/2 \dot{V}_M$. Ceci fixe la résolution possible d'un enregistrement en fonction de la plus grande fréquence à analyser : $d\dot{V} = 1/\Delta = 2 \dot{V}_M / n = \dot{V}_M / 125$. Cela conduit à une résolution de 1 cm^{-1} pour une fréquence maximale de 125 cm^{-1} , ou $0,1 \text{ cm}^{-1}$ si cette fréquence vaut $12,5 \text{ cm}^{-1}$.

Nous sommes donc limités par la relation constante du rapport $\dot{V}_M / d\dot{V} = 125$. D'une manière générale, en spectrométrie de Fourier, les performances réelles d'un appareil peuvent être évaluées par la grandeur de ce rapport.

1.7.4. Apodisation.

L'apodisation est nécessaire pour réduire les défauts de bouclage aux extrémités de l'interféro-gramme et atténuer au maximum tous parasites pouvant survenir en dehors de la zone utile de l'enregistrement. Cette apodisation est réalisée par la modulation du signal à analyser, à l'aide d'un disque excentré solidaire de l'interféro-gramme. Il obture plus ou moins une cellule qui commande le gain de l'amplificateur. Cela donne une courbe d'apodisation en forme de cloche très étallée. Cette fonction a

sa valeur maximale en coïncidence avec le pic central de l'interférogramme, elle s'annule aux extrémités.

1.7.5. Critique de la méthode analogique.

Cette méthode d'analyse, assez séduisante par sa simplicité, fait encore l'objet de mises au point. Elle est en particulier tributaire des défauts aléatoires de papier photographique. Nous voulons accroître la fidélité de reproduction de l'interférogramme, en rectifiant les défauts de dérive et de **centrage** du cliché. Une lecture simultanée de deux interférogrammes est prévue, afin d'obtenir directement les spectres de transmission ou d'absorption.

A titre d'illustration, nous présentons sur la Figure 5 un spectre de la vapeur d'eau obtenu par la méthode analogique. La résolution est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. La Figure 6 donne la répartition des énergies disponibles dans les différents domaines de fréquences étudiés. Ces courbes correspondent aux références de luminances sans échantillon, pour une limite de résolution inférieure à la largeur des interférences de $4,5 \text{ cm}$ de largeur, dues à la fenêtre d'entrée du récepteur.

Vapeur d'Eau

Elongation

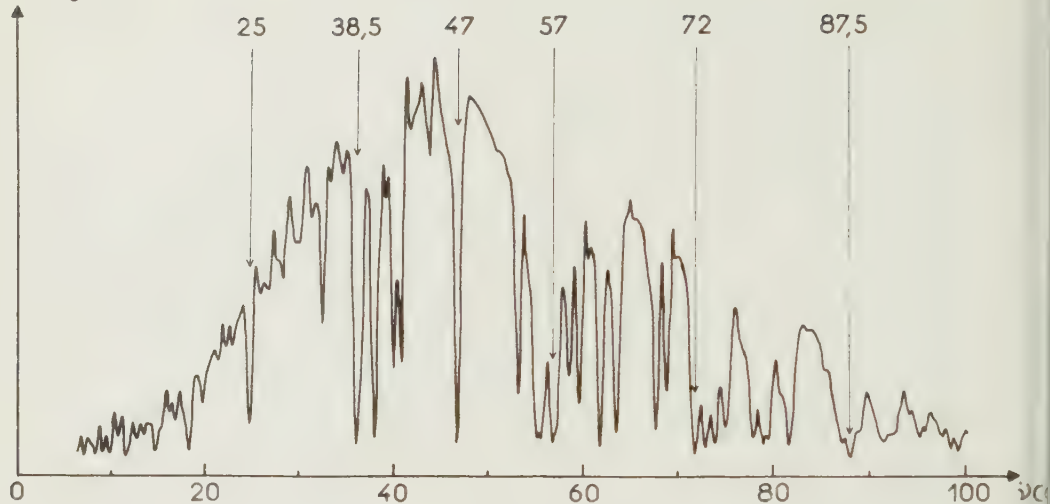


Figure 5 - Raies d'absorption de la vapeur d'eau entre 10 et 100 cm^{-1} .

Luminances

L (unités arbitraires)

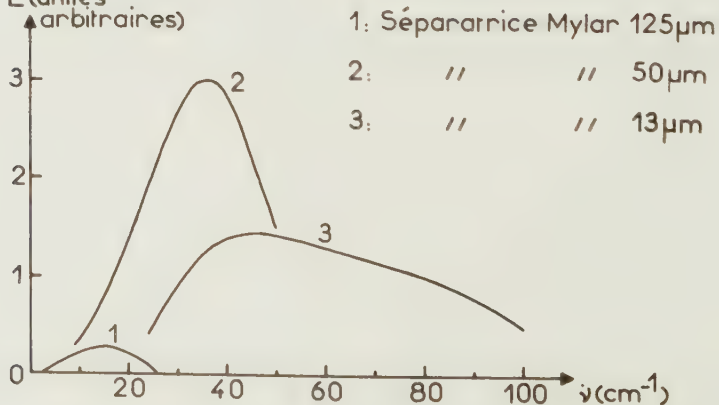


Figure 6 - Courbes de répartition d'énergies des trois domaines utilisés.

CHAPITRE II

C R I S T A U X P U R S

II.1. INTRODUCTION.

Dans la mesure du possible il est recommandé de travailler sur des monocristaux pour plusieurs raisons :

- 1°) Une poudre cristalline produit une diffusion et un affaiblissement de l'onde dûs aux différences d'indices entre le milieu ambiant et les grains de la substance.
- 2°) L'humidité de l'air se trouve adsorbée fréquemment à la surface des grains. Elle atténue considérablement le signal infrarouge.
- 3°) La fréquence absorbée est comprise entre la fréquence transversale $\dot{V}_T$ et la fréquence longitudinale $\dot{V}_L$.
- 4°) Une poudre ne permet pas l'étude de la polarisation des raies souvent d'un grand secours pour les cristaux de basse symétrie. Il existe cependant des cas où l'obtention d'un monocristal de dimensions suffisantes est impossible. On est alors contraint à étudier des poudres comprimées telles que les clathrates qui ne cristallisent qu'en fines aiguilles.

II.2. CRISTAUX MINÉRAUX.

II.2.1. Cristaux minéraux covalents ou ioniques.

II.2.1.A) Diamant.

Le diamant, cristal covalent, appartient au groupe de symétrie O_h^7 (Fd3m) du système cubique (21). Le cristal pur est transparent dans l'infrarouge lointain au dessus de 7,7 microns

(1300 cm^{-1}) (22), jusqu'aux ondes millimétriques, comme le montrent les courbes de dispersion de phonons (Figure 21).

Nous avons étudié le diamant sous une épaisseur de 12 mm de 100 à 1.000 microns à température ordinaire et à 10°K . Ces diamants provenaient de Monsieur J. Charette.

II.2.1.B) Cuprite.

La cuprite Cu_2O constituée d'atomes appartenant à deux éléments différents est plus complexe que le diamant. Elle possède des bandes d'absorption dans l'infrarouge lointain (23). Les atomes sont reliés par des forces de caractère ionique (24). Ce cristal appartient au groupe T_h^2 (Pn3) du système cubique (25), avec deux molécules par maille. Les deux ions oxygène sont situés en des points de symétrie T_d ($\bar{4}3m$) et les quatre ions cuivre en des sites de symétrie D_{3d} ($\bar{3}m$) forment un tétraèdre régulier dont les arêtes sont parallèles aux diagonales des faces du cube centré formé par les oxygènes.

La théorie des groupes (26) montre que les fréquences optiques de vibrations du réseau cristallin se répartissent sur six branches dans le plan $(\omega^2, \vec{q})$ où ω est la pulsation de la vibration de fréquence $\nu = \omega/2\pi$ et $\vec{q}$ le vecteur d'onde de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$, qui pilote la vibration mécanique. Quatre branches sont triplement dégénérées et une doublement dégénérée.

Seules deux branches triplement dégénérées sont actives en infrarouge. Ces fréquences de vibrations du réseau se situent à $\dot{V}_1 = 610 \text{ cm}^{-1}$ (16,4 microns) (27) et $\dot{V}_2 = 147 \text{ cm}^{-1}$ (68 microns) à 300 K. La Figure 7 montre que contrairement

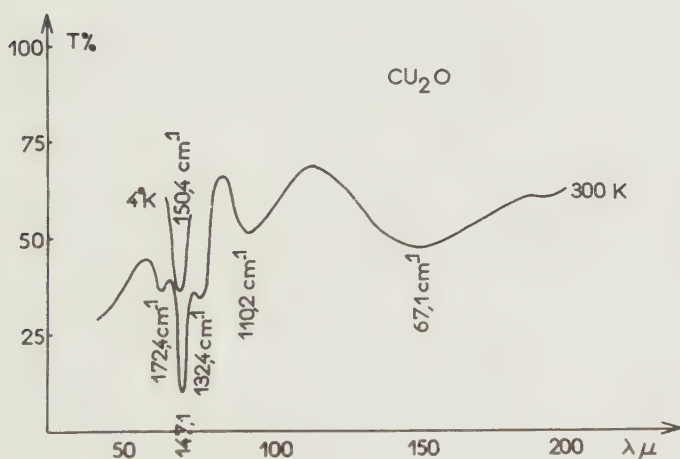


Figure 7 - Spectre de transmission de la cuprite entre 50 et 200 microns pour une épaisseur voisine de 50 microns (23).

à ce que l'on pouvait attendre, il y a encore trois bandes d'absorption au delà de 70 microns. Ces bandes peuvent provenir de combinaisons de modes normalement inactifs en infrarouge. On peut se demander si elles ne sont pas dues à des impuretés, rendant actifs en infrarouge les modes correspondant aux grandes

valeurs de q , comme nous l'envisageons dans le Chapitre III. La courbe de densité de phonons, calculée et communiquée par Carabatos et Prevot (24) (Figure 8), présente des pics dans cette région.

Cette courbe paraît un argument supplémentaire en faveur de l'attribution des raies de basses fréquences à des modes de réseau activés par des impuretés, correspondant à des valeurs non nulles du vecteur d'onde $\vec{q}$.

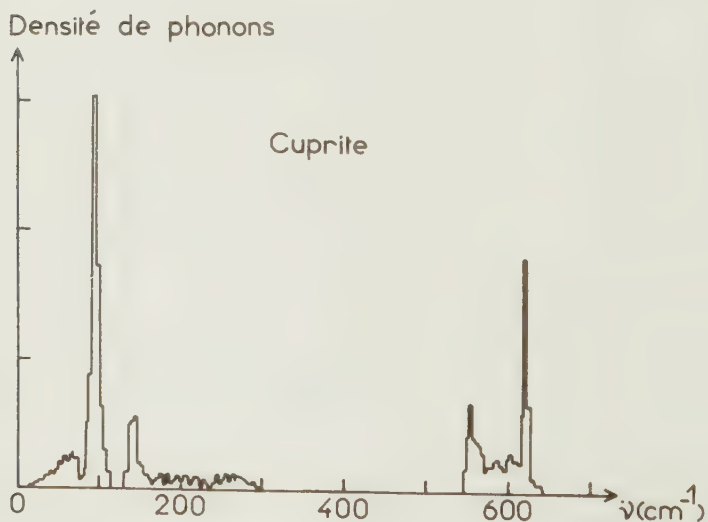


Figure 8 - Densités de phonons dans Cu_2O (24)

II.2.2. Cristaux minéraux moléculaires.

II.2.2.A) Nature des raies d'absorption des cristaux moléculaires.

Les cristaux moléculaires possèdent deux types distincts de liaisons, d'une part les liaisons intramoléculaires entre atomes d'une même molécule, d'autre part les liaisons intermoléculaires qui assurent la cohésion des cristaux. Les vibrations élastiques sont actives en infrarouge lorsqu'elles s'accompagnent d'une variation de moment dipolaire.

Il n'est pas souvent justifié de distinguer des raies d'absorption de basse fréquence relatives à des vibrations externes. En général il faut s'attendre à des modes mixtes où la molécule se déforme en même temps qu'elle oscille ou se déplace

Un moyen de les vérifier consiste à dissoudre le produit étudié dans un solvant transparent, non polaire. De cette façon les molécules isolées les unes des autres ne peuvent plus entrer en vibration entre elles. Le spectre alors obtenu ne contient plus que des raies "internes", c'est-à-dire de vibrations intramoléculaires. Les raies supprimées en solution sont dites "externes". Un autre procédé aussi fréquemment employé consiste à refroidir le cristal à la température de l'azote liquide (80 K) ou avec de l'hélium liquide (4 K environ). L'abaissement de température crée une concentration du cristal diminuant la longueur des liaisons entre les molécules avec modification des forces de liaison dans le rapport possible $(d_1/d_0)^6$ (28) tandis que le rapport des forces intramoléculaires n'est que très peu modifié. Ceci entraîne une sensibilité prononcée des raies externes à la température, alors que les raies internes y sont presque indifférentes. On observe couram-

ment un déplacement en fréquence relatif : $d\dot{V}/\dot{V} \approx 5 \text{ à } 10 \%$, lorsqu'il s'agit de raies de translation. La variation se fait habituellement dans le sens d'une augmentation de fréquence, avec l'abaissement de température. Le cristal se contracte et devient plus rigide, car les forces intermoléculaires assurant sa stabilité augmentent lorsque la température diminue. Nous allons voir dans le cas de l'iodure d'étain, que ce phénomène n'est pas absolument général.

11.2.2.B) Identification des raies de l'iodure d'étain.

Le cristal d'iodure d'étain, SnI_4 , présente un chevauchement de raies internes et externes. Ce cristal appartient au groupe de symétrie T_h^6 ($\text{Pa}3$) (29) du système cubique. Chaque atome d'étain est situé au centre d'un tétraèdre régulier formé par des atomes d'iode (30). Les tétraèdres d'iode ont $4,21 \text{ \AA}$ de côté (Figure 9).

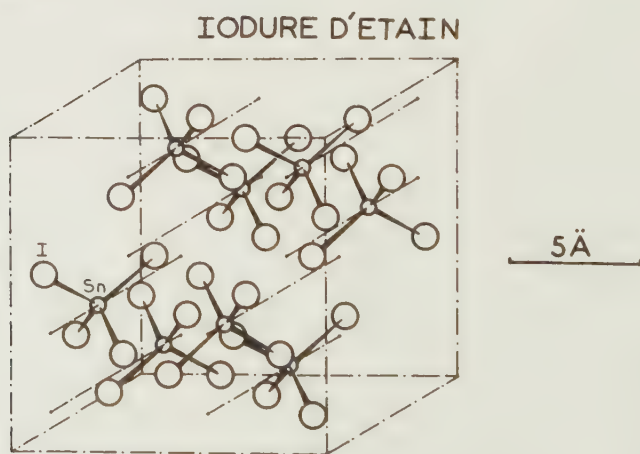


Figure 9 - Position des atomes de I et Sn dans la maille d'iodure d'étain.

Nous avons étudié une mosaïque de monocristaux préparés par M. J.-P. Mathieu (31). Le composé était obtenu par action de I_2 sur Sn et cristallisé par évaporation lente d'une solution dans du sulfure de carbone CS_2 . Cette étude a été reprise sur de gros monocristaux préparés au laboratoire (32), par solution dans du tétrachlorure de carbone CCl_4 . La méthode de Stockbarger a permis d'obtenir des cristaux de bonne qualité. Elle consiste en un refroidissement lent après fusion.

La Figure 10 présente le spectre de transmission de SnI_4 (33). Il contient les deux fréquences fondamentales actives en infrarouge qui sont déjà connues grâce à la diffusion Raman (34). Elles se situent à $\dot{V}_3 = 216 \text{ cm}^{-1}$ (46,3 microns) et $\dot{V}_4 = 63 \text{ cm}^{-1}$ (159 microns). Ces deux raies sont identiques à celles du CCl_4 , de même symétrie, et situées à $\dot{V}_3 = 781 \text{ cm}^{-1}$ (12,8 microns), $\dot{V}_4 = 303 \text{ cm}^{-1}$ (33 microns) (35).

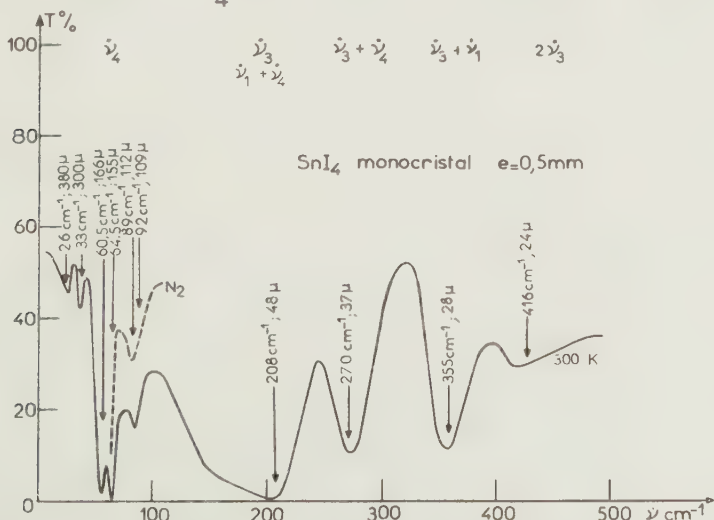


Figure 10 - Transmission entre 20 et 700 microns d'une lame monocristalline d'iodure stannique ($e = 0,5 \text{ mm}$).

Comme pour CCl_4 , des bandes de combinaison apparaissent avec des intensités voisines des fréquences fondamentales : $\dot{V}_3 + \dot{V}_4$ à 270 cm^{-1} (37 microns), $\dot{V}_3 + \dot{V}_1$ à 355 cm^{-1} (28,2 microns) et $2\dot{V}_3$ à 416 cm^{-1} (24 microns). L'élargissement de $\dot{V}_3$ peut provenir de la présence de $\dot{V}_1 + \dot{V}_4 = 212 \text{ cm}^{-1}$ (48 microns).

Les trois autres raies à 26 cm^{-1} (380 microns), 33 cm^{-1} (300 microns) et 92 cm^{-1} (109 microns), qui disparaissent en solution saturée d'iodure stannique dans le tétrachlorure de carbone, sont des raies de vibrations externes.

La Figure 11 montre l'action de la température et de la dissolution dans CS_2 , sur la raie à 109 cm^{-1} de SnI_4 . On voit que la transmission générale augmente avec la diminution de température.

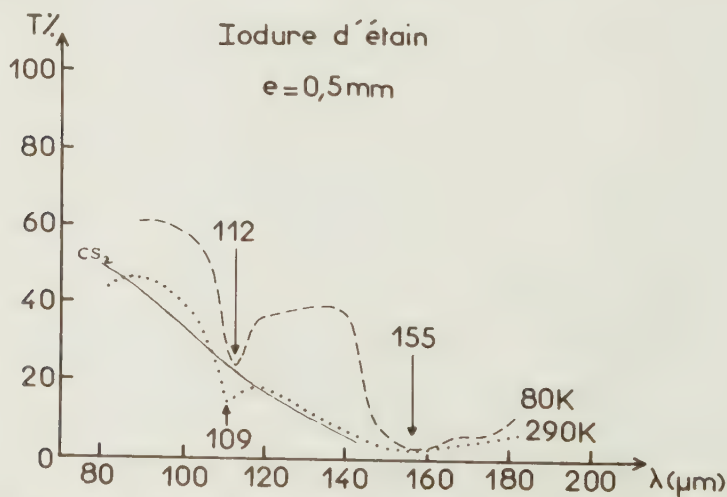


Figure 11 - Spectre d'absorption entre 90 et 160 microns d'un monocristal d'iodure d'étain à 80 et 290 K (32), et dissous dans CS_2

Il s'agit d'une propriété habituelle des cristaux s'expliquant par la diminution d'agitation thermique du réseau à basse température, qui rend impossible les processus de différence à deux phonons (III.1.2). Le déplacement de la raie vers les basses fréquences par refroidissement entre 290 et 80 K est contraire à l'observation habituelle en fonction de la température.

II.3. CRISTAUX ORGANIQUES.

II.3.1. Introduction.

Les cristaux organiques étudiés étant du type réseaux moléculaires, il est parfois possible de distinguer des raies d'absorption infrarouge internes et externes. Les raies internes se localisent surtout dans l'infrarouge proche, entre 1 et 20 microns pour des vibrations de valence, et jusqu'à 100 microns pour des vibrations de déformation (36). Les raies de vibrations externes qui font l'objet de notre étude se situent habituellement au dessus de 20 microns et même au delà de 50 microns pour des molécules assez lourdes, d'un poids molaire de l'ordre de 100 g (37).

Les cristaux organiques ont leur cohésion fréquemment assurée par des forces de Van der Waals reliant leurs molécules. Parfois des liaisons par ponts d'hydrogène assurent en partie ou totalement cette stabilité.

II.3.2. Cristaux à liaisons de Van der Waals.

II.3.2.A) Introduction.

Les cristaux aromatiques se composent de molécules liées essentiellement par des forces de Van der Waals. Une série de ces cristaux a été étudiée au laboratoire (37 à 44). Les premiers spectres ont porté sur des poudres cristallines. Les raies observées étaient alors mal résolues et difficiles à identifier. Les spectres de transmission de monocristaux orientés, en lumière polarisée, ont permis de définir les directions des vibrations en jeu. La plupart de ces cristaux sont monocliniques et quelques uns orthorhombiques. Les cristaux sublimables sont protégés par des lames de quartz maintenues avec étanchéité, pour qu'ils ne varient pas d'épaisseur au cours d'un enregistrement (Figure 3).

II.3.2.B) Naphtalène, Durène, Anthracène.

Les cristaux de naphtalène $C_{10}H_8$, de durène $C_{10}H_{14}$ et d'anthracène $C_{14}H_{10}$ appartiennent au même groupe de symétrie C_{2h}^5 ($P2_1/a$) du système monoclinique. Ils contiennent deux molécules par maille.

La théorie des groupes prévoit trois vibrations de translations actives en infrarouge (45), l'une parallèle à l'axe b, crée une variation de moment dipolaire dans le plan (ac), les deux autres contenues dans le plan (ac) créent une variation du moment dipolaire parallèlement à l'axe b. La Figure 12 montre qu'il apparaît une raie quand le champ électrique de l'onde incidente se situe dans le plan (ac). Par contre dans la direction b, le naphtalène n'a qu'une seule raie d'absorption à 96 cm^{-1} (104 microns) à 300 K. On peut admettre, jusqu'à preuve du contraire, que cette raie résulte de deux vibrations différentes. Ce qui est

étonnant, c'est qu'elle ne se dédouble pas à basse température. Il est tout de même possible que les fréquences des deux vibrations restent confondues avec l'abaissement de température. On voit en effet que l'anthracène a deux raies à 99 cm^{-1} (101 microns) et $120,5\text{ cm}^{-1}$ (83 microns) à 300 K dont les déplacements relatifs $d\dot{\nu}/\dot{\nu}$ sont presque égaux à celui de la raie du naphthalène. Dans cette orientation, la raie de plus basse fréquence du durène à 37 cm^{-1} (270 microns) à 300 K se déplace relativement plus que toutes les autres raies, avec l'abaissement de température à 80 K. Son déplacement relatif est de 22 % : cette valeur est exceptionnellement grande. Parallèlement au plan (ac) la raie du naphthalène à 66 cm^{-1} (151,5 microns) subit un déplacement de 13,5 % et celle du durène 6 % seulement.

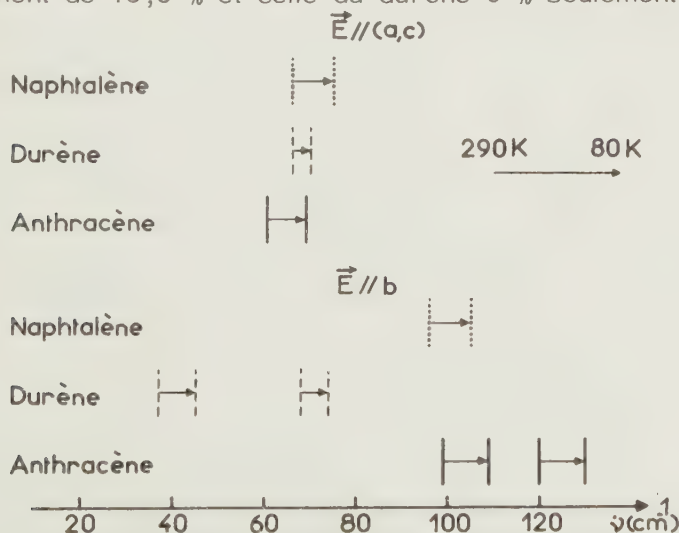


Figure 12 - Schéma récapitulatif du déplacement des bandes d'absorption avec la température : de l'anthracène (—) du durène (-----), du naphthalène (.....). Toutes les raies se déplacent vers les grandes fréquences avec l'abaissement de température.

II.3.3. Cristaux comportant des liaisons par ponts d'hydrogène.

Les cristaux moléculaires ne doivent pas tous leur stabilité aux forces de Van der Waals. Les molécules peuvent se réunir par des ponts d'hydrogène. Une telle liaison peut exister entre un atome d'hydrogène d'une molécule et un atome à grand coefficient d'électronégativité, comme l'azote, l'oxygène ou le fluor, d'une molécule voisine (46). Il s'agit de forces cinq fois supérieures aux forces de Van der Waals. Ainsi les liaisons par ponts d'hydrogènes l'accompagnent de vibrations de réseau souvent moins anharmoniques que celles dues aux liaisons de Van der Waals. Elles sont de faible rayon d'action et ne peuvent intervenir qu'entre molécules rapprochées. Ces ponts mesurés d'un atome électronégatif à l'autre sont inférieurs à 3 Å de longueur. Les liaisons par ponts d'hydrogène peuvent assurer la stabilité d'un cristal moléculaire en totalité ou en partie seulement. Le sulfate de glycolle $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ (47) (48) et l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ présentent les deux sortes de liaisons réunies. La pyrazine $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$, et l'hydroquinone $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ de forme β ne semblent dépendre que de liaisons par ponts d'hydrogène.

II.3.3A) Acide benzoïque (42).

Le cristal d'acide benzoïque appartient au groupe de symétrie C_{2h}^5 ($\text{P2}_1/\text{c}$) du système monoclinique avec quatre molécules par maille (49). Le nombre de vibrations externes que l'on peut attendre est donc $(6 \times 4) - 3 = 21$, dont 9 translations actives en infrarouge. Cependant, ces quatre molécules ne sont pas indépendantes comme dans le cas des cristaux aromatiques étudiés

précédemment. Elles s'associent en réalité étroitement en dimères, par des ponts d'hydrogène (Figure 13a).

Acide Benzoïque

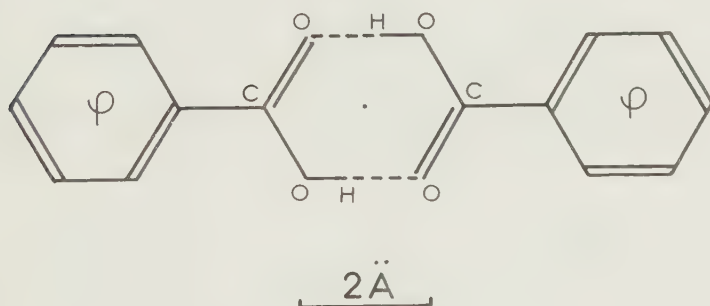


Figure 13a- Schéma du dimère d'acide benzoïque.

La structure cristalline étudiée aux rayons X (49) a montré cette association de molécules. Une maille comporte donc deux dimères indépendants et nous revenons au cas des cristaux aromatiques précédents où il y avait trois translations actives en infrarouge. Cette conception de la structure cristalline de l'acide benzoïque constituée de dimères n'est pas contredite par le spectre infrarouge lointain. Les trois raies de plus basses fréquences situées à 21 cm^{-1} (476 microns), $28,5\text{ cm}^{-1}$ (351 microns) et 36 cm^{-1} (278 microns) à 300 K, se déplacent vers les grandes fréquences avec un abaissement de température. On les retrouve respectivement à 25 cm^{-1} (400 microns), 36 cm^{-1} (278 microns) et 41 cm^{-1} (244 microns) à 25 K (Figure 13b). Elles sont attribuées aux trois translations actives en infrarouge des

deux dimères. Ici les liaisons par ponts d'hydrogène ne donnent pas naissance à des vibrations de translation mais de torsion. Les six vibrations de translation internes aux dimères sont inactives en infrarouge car elles sont symétriques par rapport au centre de gravité de chaque dimère. Des raies de plus grandes fréquences observées jusque 125 cm^{-1} sur le spectre de transmission, sensibles à la température, sont dues aux torsions des dimères produites par les libérations des molécules.

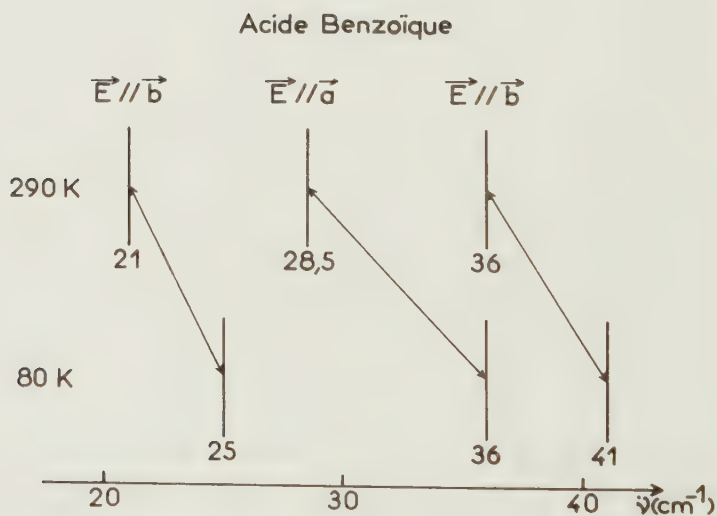


Figure 13 b - Position des trois raies de translation des dimères d'acide benzoïque à 290 et 80 K.

II.3.3.B) Pyrazine (50).

Le cristal de pyrazine $C_4H_4N_2$ est orthorhombique et appartient au groupe de symétrie D_{2h}^{12} (Pmnn) avec deux molécules par maille (51) (Figure 14).

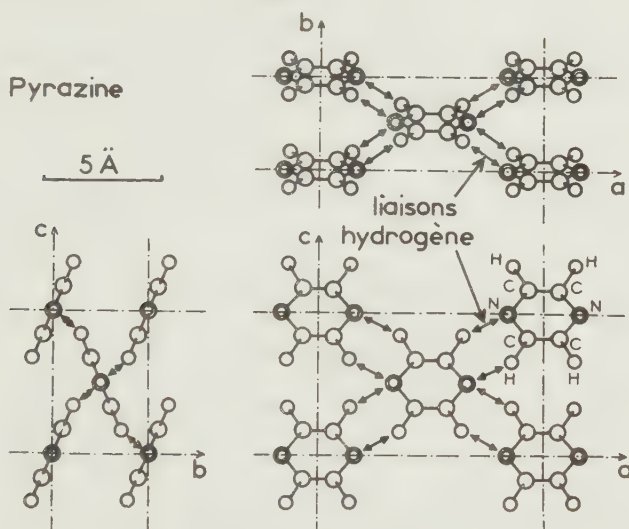


Figure 14 - Position des molécules dans la maille de pyrazine (51).

La molécule a la symétrie C_{2h} ($2/m$). Les six vibrations de rotation du réseau sont actives en Raman. Actuellement cinq raies seulement ont été trouvées par Ito et Shigeoka à 293 K et 4 K en bon accord avec le calcul en coordonnées normales (52). La sixième raie est attendue à 23 cm^{-1} (435 microns) à la température de l'hélium liquide et est trop près de la raie d'excitation pour être observée. Deux des trois vibrations de translation du réseau sont actives en infrarouge et les fréquences calculées à 77 K sont 50 cm^{-1} (200 microns) pour B_{1u} et 57 cm^{-1} (175 microns) pour B_{2u} .

Nous avons observé le spectre de transmission d'un échantillon polycristallin de 0,8 mm d'épaisseur à la température de l'azote liquide et à la température ordinaire (Figure 15). Les deux bandes d'absorption attendues se situent à 54 et 79 cm^{-1} (à l'azote liquide), et la largeur à mi hauteur est de 4 cm^{-1} . A température ordinaire il y a un déplacement d'environ 10 % vers les plus basses fréquences et les bandes sont à peu près deux fois plus larges.

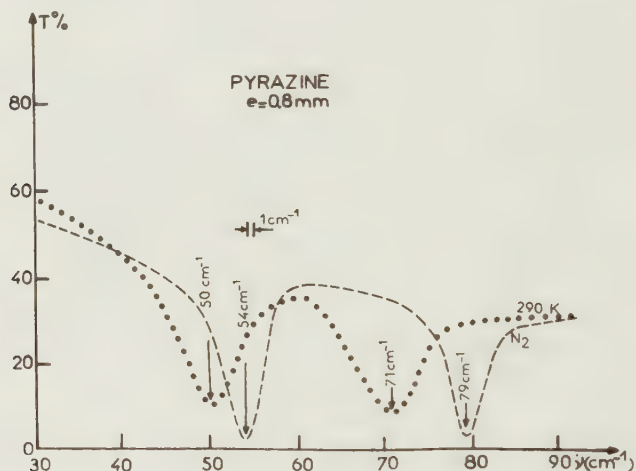


Figure 15 - Transmission de la pyrazine de 30 à 90 cm^{-1} à 77 et 290 K.

La bande à 54 cm^{-1} (185 microns) est probablement le mode de translation B_{1u} attendu à 50 cm^{-1} (200 microns) pour la température de l'azote liquide. Le vecteur déplacement de cette vibration a sa plus grande composante suivant l'axe b (85 % Ty, 15 % Tz). Nous devons faire cette expérience sur

un monocristal pour vérifier l'orientation de la vibration. Cette vibration comprend surtout un changement $\Delta\alpha$ de l'angle de liaison N...H-C où le pont d'hydrogène change de direction au cours de la vibration, la liaison H-C restant parallèle à elle-même. Le terme associé dans le potentiel intermoléculaire est $H \sum_j [(Rr)^{1/2} \Delta\alpha_j]^2$ où R et r sont les longueurs des liaisons N...H et C-H à l'équilibre, α étant l'angle C-H...N et H la constante de force de la liaison hydrogène obtenue par Ito, égale à 0,007 mdyne/Å pour la température de l'azote liquide. Cette valeur semble à peu près correcte.

La bande observée à 79 cm^{-1} (126,5 microns) à la température de l'azote liquide serait le mode de translation B_{2u} attendu à 57 cm^{-1} (175 microns). Le vecteur déplacement a sa plus grande composante suivant l'axe c (15 % Ty, 85 % Tz). La vibration s'accompagne principalement d'une variation ΔR_i de la longueur du pont d'hydrogène N...H-C. Le terme associé dans le potentiel intermoléculaire est maintenant $F_R \sum_i (\Delta R_i)^2$ et la valeur $F_R = 0,0335 \text{ mdyne/Å}$ prise à 77°K est certainement trop faible. Un modèle simplifié où les autres termes du potentiel sont négligés est suffisant pour calculer ce mode de translation et donner une valeur approchée de la force $F_R \simeq \frac{1}{4} (M\omega^2)$. M est la masse de la molécule de pyrazine ($13,3 \cdot 10^{-23} \text{ g}$) et ω la fréquence angulaire. D'où $F_R \simeq 0,058 \text{ mdyne/Å}$ à 290 K et $0,073 \text{ mdyne/Å}$ à 77 K. Ces valeurs sont plus du double de celles prises par Ito. Elles sont légèrement réduites en introduisant les autres termes du potentiel, néanmoins la force du pont d'hydrogène N...H du cristal de pyrazine a certainement une valeur plus grande que celle prise par Ito.

On constate que le spectre de transmission de la pyrazine est comparable à celui du naphthalène en ce qui concerne la largeur et l'intensité des raies. Leur comportement à l'abaissement de température est identique aussi. Ceci montre que le spectre infrarouge lointain d'une substance ne peut pas servir directement à distinguer des vibrations mettant en jeu des forces de Van der Waals ou des ponts d'hydrogène.

II.3.3.C) Imidazole.

L'imidazole $C_3H_4N_2$ cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe de symétrie C_{2h}^5 ($P2_1/c$) (53). Ce cristal comporte quatre molécules par maille. Elles sont reliées en chaîne parallèlement à l'axe c par des ponts de liaisons hydrogène $NH...N$.

Perchard et Novak ont étudié l'imidazole entre 33 et 300 cm^{-1} et ont observé six vibrations de réseau sur les neuf prévues, actives en infrarouge (54). Nous pensions pouvoir trouver d'autres raies dans les plus basses fréquences.

Notre étude a porté sur des échantillons de différentes épaisseurs : 280 microns, 1mm et 2 mm, dans la plage de fréquences comprises entre 10 et 80 cm^{-1} . Les spectres obtenus confirment l'existence de la raie à 62 cm^{-1} à 290 K, déjà observée, mais ne présentent pas de raie supplémentaire (Figure 16). On observe une légère augmentation de la transmission en refroidissant à 80 K, surtout vers les basses fréquences et pour une épaisseur suffisante. La raie à 62 cm^{-1} est sensible à la température et se déplace de 13 % vers les hautes fréquences quand

on refroidit de 290 K à 80 K, tandis que sa largeur à mi hauteur reste à peu près constante.

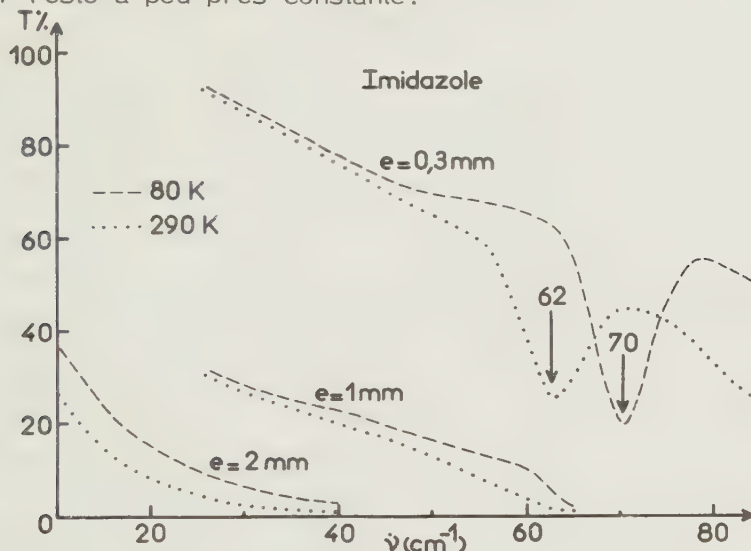


Figure 16 - Spectre de transmission de l'imidazole.

Nous trouvons donc ici un cas analogue à celui du naphthalène où l'une des trois fréquences prévues n'est pas observée.

II.3.3.D) Hydroquinone β .

Le cristal d'hydroquinone β , $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, forme un réseau suffisamment ouvert pour servir de réseau hôte à des molécules dont l'encombrement sphérique est voisin de 4 Å (55). Les composés ainsi formés sont les clathrates. Nous présentons dans la troisième partie de ce mémoire les premiers résultats obtenus au laboratoire sur ces composés.

L'étude des clathrates d'hydroquinone nous a conduit

à enregistrer le spectre d'absorption de l'hydroquinone β à l'état pur. Nous connaissons ainsi sa contribution dans l'absorption des clathrates (56).

Il s'agit d'un réseau dont les molécules sont liées entre elles par des ponts d'hydrogène O-H...O. Ce cristal appartient au groupe de symétrie C_{3i}^2 ($R\bar{3}$) du système rhomboédrique. Il comporte neuf molécules par maille (55). Le cristal se constitue de deux sous-réseaux déductibles l'un de l'autre par une translation $c/2$ le long de l'axe ternaire (Figure 17). Les ponts d'hydrogène se disposent en hexagones avec six groupes H-O...H fournis par six molécules d'hydroquinone. Les plans de leurs noyaux benzéniques sont inclinés d'environ 45 degrés par rapport au plan de l'héxagone. Ils sont placés alternativement de part et d'autre de ce plan. Chaque molécule est reliée par ses extrémités à deux hexagones situés dans des plans distants de $c/3$.

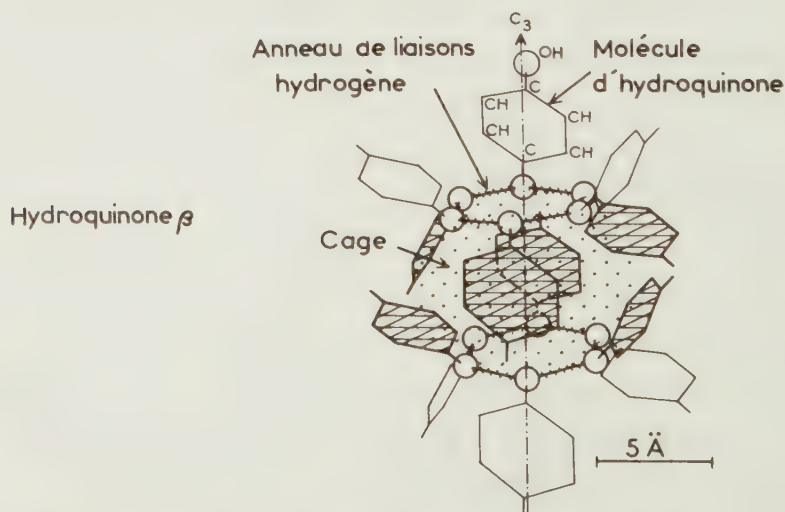


Figure 17 - Schéma d'une cage d'hydroquinone β

Un sous-réseau étant ainsi défini, on déduit le second par la translation $c/2$. Ceci fait apparaître un hexagone identique au premier et détermine les dimensions d'une cavité quasi sphérique formée par six molécules. Chaque molécule contribue à la délimitation de deux cavités. Il y a donc trois cavités par maille.

L'obtention de ce cristal à l'état pur est assez délicate car il est très instable. On obtient des monocristaux de l'ordre du millimètre cube de volume. Les plus gros forment des aiguilles longues de quelques millimètres. La méthode d'Evans et Richards (57) donne de bons résultats. On dissout l'hydroquinone ordinaire, de type α , dans du propanol normal. Cette solution dégazée par ébullition estensemencée avec un monocristal de clathrate présentant un taux élevé de H_2S . L'hydroquinone cristallise par refroidissement lent sous la forme β , provoquée par la présence du germe de clathrate. Après refroidissement, les cristaux sont séchés sous vide sulfurique pendant une demi journée. Ces cristaux peuvent se conserver durant quelques semaines à l'abri de l'humidité et de la chaleur. Un léger chauffage suffit à provoquer la transformation en hydroquinone α .

La Figure 18 donne les spectres de transmission de l'hydroquinone β à 290, 80 et 11 K. Ils ont été obtenus à partir des aiguilles écrasées entre deux lames de quartz, sous une épaisseur de 0,2 mm. Il n'existe qu'une seule raie d'absorption très intense entre 5 et 100 cm^{-1} . On remarque la finesse de cette raie, inférieure à 3 cm^{-1} à mi hauteur. Ceci montre que l'anharmonicité de la vibration est faible. Son déplacement

en fréquence, voisin de 10 % par refroidissement à la température de l'azote liquide, est conforme au comportement habituel de raies de vibrations externes des cristaux.

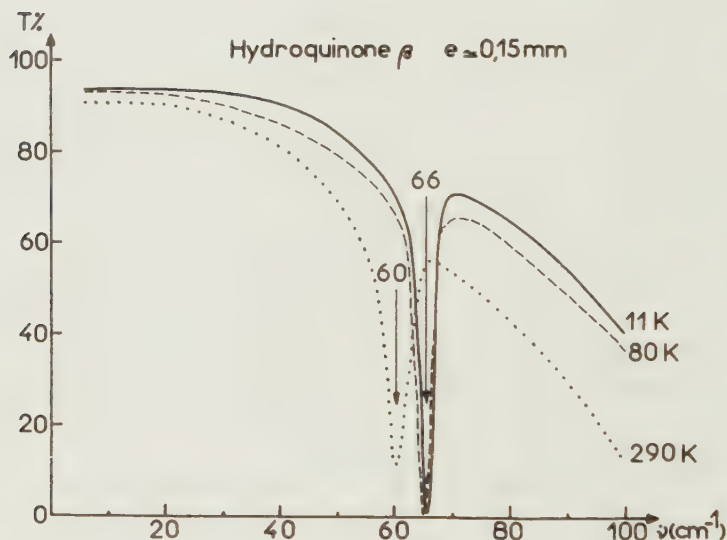


Figure 18 - Spectre de transmission de l'hydroquinone β entre 10 et 100 cm^{-1} à trois températures.

L'interprétation de cette raie n'est pas encore rigoureusement établie. Elle serait facilitée par l'étude d'un gros monocristal qui permettrait de déterminer l'orientation de la vibration. Cependant, cette raie étant celle de plus basse fréquence du cristal, on peut penser qu'elle provient de la vibration d'ensemble d'un

sous-réseau par rapport à l'autre, qui en est distant de la longueur $\pm c/2$.

II.3.4. Cristaux à associations moléculaires complexes.

Il s'agit de cristaux organiques relativement complexes et qui ont des propriétés électriques analogues à celles des semiconducteurs minéraux, en courant continu. Le caractère semiconducteur de ces substances n'est pas encore parfaitement expliqué. On comprend encore difficilement le processus de mobilité d'électrons libres, analogue à celui des semiconducteurs minéraux, dans ces matériaux moléculaires. Diverses théories plus ou moins complètes ont été émises, telles que le transfert pur et simple d'électrons d'une extrémité à l'autre de l'échantillon (58) (59). On semble plutôt se rapporter actuellement à la théorie des excitons qui fait intervenir un processus de relai entre électrons qui se propagent de proche en proche.

Il existe plusieurs espèces de semiconducteurs organiques et nous en avons étudié quelques uns en infrarouge lointain. Les composés aromatiques polycycliques tels que l'anthracène entrent dans cette catégorie. Les semiconducteurs étudiés ici comme tels sont de trois types :

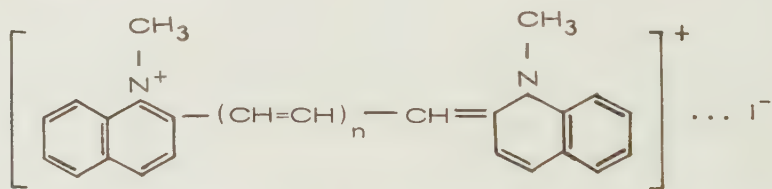
- des colorants organiques de la série des cyanines,
- des complexes à transfert de charge sous forme de composés salins dont l'anion radical est formé en réduisant le tétracyanoquinodiméthane par un iodure d'ammonium organique,
- un film de polyparaaminostyrène portant des greffons de polyaniline.

Cette étude a été abordée dans le but premier de trouver

si ces substances organiques présentaient dans l'infrarouge lointain une quelconque analogie avec les semiconducteurs du type germanium. On sait en effet que, lorsque la fréquence de l'onde incidente est supérieure à la fréquence de collision des électrons libres, le coefficient d'absorption K croît comme $(1/\dot{V})^2$ (60). Or nous n'avons pas observé ce phénomène avec les échantillons dont nous avons disposé. Cependant il nous a paru intéressant de voir s'il existait une relation entre leur conductivité électrique en régime continu et leur absorption dans l'infrarouge lointain (61).

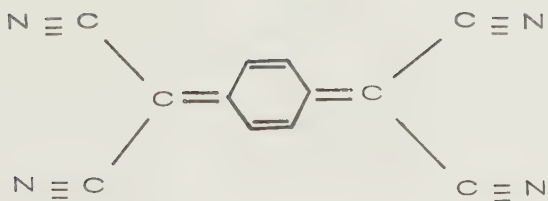
Les propriétés électriques en courant continu de ces échantillons sont déjà décrites (62 à 68). Leur conductivité électrique mesurée en courant continu à 300 K est comprise entre 2.10^{-11} et $15 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Deux cyanines ont été examinées. Elles ont pour formule générale :

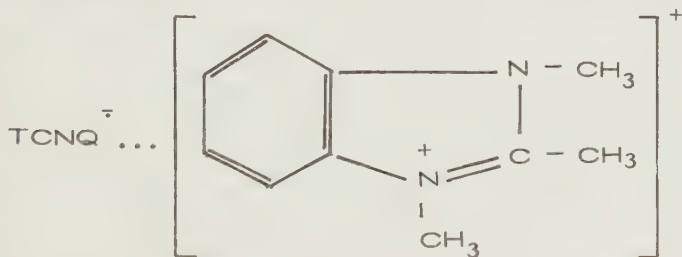


Elles diffèrent simplement entre elles par le nombre de groupements $(\text{CH}=\text{CH})$ disposés en chaîne. Leur symétrie a été décrite (66). Nous considérons ici deux dérivés cristallisés : la triméthinecyanine où $n = 1$ et l'heptaméthinecyanine où $n = 3$.

Deux sels d'ammonium du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) ont été préparés à partir de TCNQ réduit à l'état d'anion radical par l'iodure d'ammonium :



On obtient une réaction réversible $\text{TCNQ} + e \rightleftharpoons \text{TCNQ}^{\cdot-}$. Dans le cas des iodures d'ammonium organiques on obtient suivant les conditions opératoires, deux séries de composés cristallisables dont les stoechiométries correspondent aux rapports 1:1 et 1:2 et respectivement appelés sels simples et sels complexes (67) (68). Nous avons choisi un sel dans chacun de ces deux groupes : le sel simple triméthyl-1,2,3 benzimidazolium⁺...TCNQ^{·-},

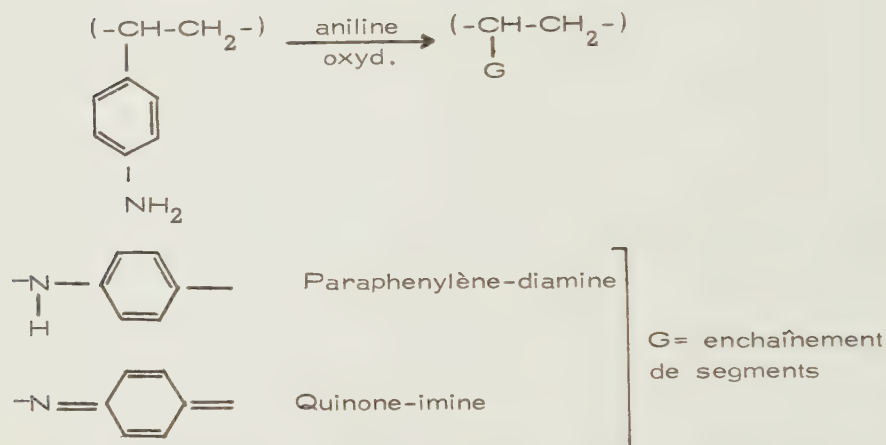


et le sel complexe : triéthylammonium⁺...TCNQ^{·-}, TCNQ



La polyaniline a été greffée sur le polyparaaminostyrène par voie chimique en provoquant, dans un film mince (10 microns) de polyparaaminostyrène, une réaction de polycondensation oxydante de l'aniline en présence de persulfate d'ammonium (62 à 65). Les conditions opératoires sont fixées de façon telle que les greffons G de polyaniline soient principalement constitués par des

enchaînements de segments paraphénylène-diamine et quinone-imine



Les copolymères objets de nos études comportent 4 % en poids de polyaniline. Le Tableau III récapitule les conductivités électriques statiques mesurées à 300 K et les énergies d'activation définies par la relation $\sigma_{0,T} = \sigma_{0,0} e^{(-E/2kT)}$ où $\sigma_{0,T}$ et $\sigma_{0,0}$ représentent respectivement les conductivités électriques statiques à T et 0 K, et k la constante de Boltzman ($k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg deg⁻¹).

II.3.4.A) Relation entre la conductivité σ et le coefficient de transmission T (69).

Si nous considérons une onde plane traversant un milieu homogène d'épaisseur d, et d'indice de réfraction n, nous déduisons des équations de Maxwell : $u_1 = u_0 e^{j\omega(t-nd/c)}$ où u est l'amplitude du champ électrique se propageant, et c la

	Conductivité à 300 K ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	Energie d'activation (eV) *
Triméthinecyanine	$2 \cdot 10^{-11}$	1,8
Heptaméthinecyanine	$8 \cdot 10^{-6}$	0,84
Triméthyl-1,2,3 benzimidazolium ⁺ ... TCNQ ⁻	$7 \cdot 10^{-8}$	1,12
Triéthylammonium ⁺ ...TCNQ ⁻	15	0,36
Polyaniline	5	0,1

* La conductivité en courant continu diminue proportionnellement à l'exponentielle de l'énergie d'activation : $\exp(-E/kT)$, quand la température augmente. Plus l'énergie d'activation est grande, plus la variation de conductivité avec la température est grande.

Tableau III Conductivités et énergies d'activation des composés étudiés. (Les conductivités sont mesurées en courant continu à 300 K)

vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3.10^{10}$ cm s⁻¹). Nous pouvons supposer la loi de Beer vérifiée et tenir compte du coefficient d'absorption K du milieu. On obtient l'amplitude de l'onde émergente : $u_2 = u_0 e^{j\omega(t - nd/c)} \cdot e^{-Kd/2}$ (I)

En utilisant l'indice complexe : $\bar{n} = n - jk$ (II) où k est l'indice d'absorption pour un milieu non magnétique, nous pouvons

écrire : $u_2 = u_0 e^{j\omega(t - \bar{n}d/c)}$ (III) qui tient compte de l'amortissement de l'onde dans le milieu. En résolvant les équations (I) et (III) nous obtenons : $\bar{n} = n - j K c / \omega$ (IV)

et des équations (II) et (IV) nous extrayons $k = Kc/2\omega$.

En élevant l'équation (II) au carré nous écrivons :

$$\bar{n}^2 = n^2 - k^2 - 2nj k$$

que l'on peut identifier à la valeur tirée de l'équation des télégraphistes :

$$\bar{n}^2 = \epsilon_R \mu_R - j\sigma\mu_R/(\epsilon_0\omega) = \epsilon_R - \frac{j\sigma}{(\epsilon_0\omega)} \quad (V)$$

en supposant toujours le milieu non magnétique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($\epsilon_0 = (36\pi \cdot 10^9)^{-1}$ MKSA). On obtient alors $k = \frac{\sigma}{2 n \epsilon_0 \omega}$, d'où $\sigma = n \epsilon_0 c K$ (VI).

Or dans l'infrarouge lointain nous mesurons une transmission $L_2/L_1 = T = \exp(-K_2 d)$ où L_2 représente la luminance du faisceau qui est proportionnelle au vecteur de Poynting, donc au carré de l'amplitude u du champ électrique. Nous supposons les pertes par réflexion négligeables et la loi de Beer seule responsable de l'absorption. Ainsi $K = (1/d) \text{Log}(1/T)$ et en remplaçant K par sa valeur dans l'équation (VI) nous trouvons : $\sigma = \left[(n \epsilon_0 c) / d \right] \text{Log}(1/T)$ (VII) : relation utilisée pour

tracer les courbes de conductivité en fonction de la fréquence.

Nous avons obtenu cette relation en supposant que la constante diélectrique relative ϵ_R est réelle, alors que ce n'est habituellement pas le cas. Dans le domaine des grandes fréquences notamment, la partie complexe de ϵ_R prend une grande importance dans l'expression de la conductivité. En effet $\epsilon_R = \epsilon' - j\epsilon''$, ϵ'' étant dû à l'hystérésis diélectrique. Dans ces conditions, nous avons:

$$\bar{n}^2 = \epsilon' - j\epsilon'' - j\sigma/\epsilon_0\omega \quad (V'), \text{ d'où}$$

$$\sigma = n\epsilon_0 c K - \epsilon''\epsilon_0\omega \quad (VI').$$

Nous voyons apparaître le terme $\epsilon''\epsilon_0\omega$ qui dépend de la fréquence $\dot{V} = \omega/2\pi c$, et dont nous n'avons pas pu tenir compte dans nos calculs. Cependant dans la région infrarouge qui nous intéresse, les fréquences considérées sont relativement faibles, et la valeur de ce terme est moins importante que dans la région du spectre visible. En fin de compte, nous pouvons simplement dire que la conductivité des matériaux étudiés est au plus égale aux valeurs données par les courbes que nous avons calculées en fonction de la fréquence.

II.3.4.B) Résultats expérimentaux.

Les films de polyaniline greffée sur le polyparaaminostyrène ont été superposés de façon à constituer une lame suffisamment épaisse (80 microns). Dans le cas des échantillons cristallins de cyanines et de complexes du TCNQ, nous opérons sur des disques de 80 à 150 microns d'épaisseur, obtenus par compression des produits préalablement pulvérisés. Nous avons

représenté les résultats expérimentaux obtenus en portant, en fonction de la fréquence $\dot{\nu}$ (cm^{-1}) du rayonnement incident, la conductivité σ ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) déduite du coefficient de transmission T mesuré, en appliquant la relation (VII). Nous avons groupé les résultats des deux composés les plus conducteurs (Figure 19).

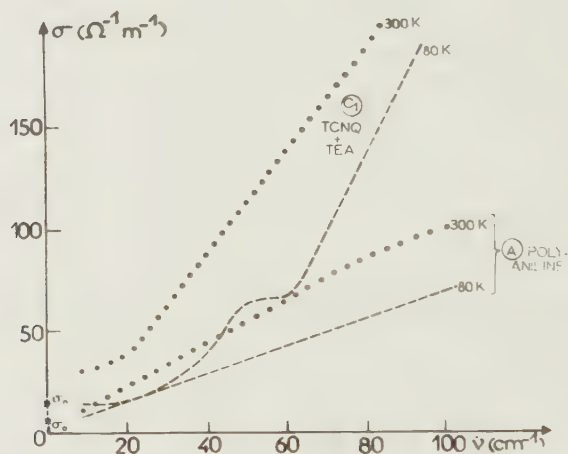


Figure 19 - Spectres d'absorption, dans l'infrarouge lointain, des échantillons les plus conducteurs (A et C₁).

En abscisse : fréquence du rayonnement incident (cm^{-1}),

En ordonnée : conductivité ($\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$) déduite du coefficient de transmission optique par application de la relation (VII).

Les expériences ont été effectuées à 300 K (tracés ponctués) et à 80 K (traits interrompus) sur le copolymère de polyaniline (tracés A) et sur le dérivé salin triéthylammonium⁺...TCNQ⁻, TCNQ (tracés C₁). Les points σ_0 portés sur l'axe des ordonnées correspondent respectivement aux valeurs 5 et 15 $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ des conductivités statiques de ces deux composés à 300 K.

Dans le cas du copolymère polyparaaminostyrène-polyaniline, la conductivité croît linéairement quand la fréquence augmente. Une élévation de température rend l'échantillon plus conducteur, mais les deux droites expérimentales tracées à 80 et 300 K coupent l'axe des ordonnées en deux points qui compte tenu des imprécisions de nos mesures, semblent pratiquement confondus. La conductivité σ_0 extrapolée à fréquence nulle varie donc avec la température, et sa valeur est très voisine de celle que l'on trouve en mesurant directement la conductivité électrique du produit en courant continu. Ces résultats sont en bon accord avec les très faibles énergies d'activation de conductivité statique des composés examinés.

Le comportement du triéthylammonium⁺...TCNQ⁻, TCNQ est différent. Si la conductivité augmente toujours avec la fréquence et avec la température, les courbes expérimentales représentatives de la variation $\sigma = f(\nu)$ sont moins régulières et présentent des changements de pente qui sont situés à 20 et 60 cm⁻¹ (500 et 167 microns), sur le tracé obtenu à 80 K. De ce fait il est plus difficile de déterminer, par extrapolation, une valeur limite σ_0 qui puisse être comparée à la conductivité statique mesurée par une méthode électrique.

Les deux composés les moins conducteurs sont rassemblés sur la Figure 20. Les deux cyanines présentent pratiquement le même spectre de conductivité. Dans le domaine des basses fréquences, celui-ci est constitué par un segment rectiligne issu de l'origine des coordonnées. Ce comportement, conforme à ce qu'on peut attendre d'un composé dont la conductivité électrique statique est très faible, rappelle le phénomène de super-

transmission des cristaux minéraux dans l'infrarouge lointain (70). Lorsque la fréquence augmente, la conductivité tend vers une valeur limite qui s'élève avec la température et qui est atteinte vers 60 cm^{-1} (167 microns).

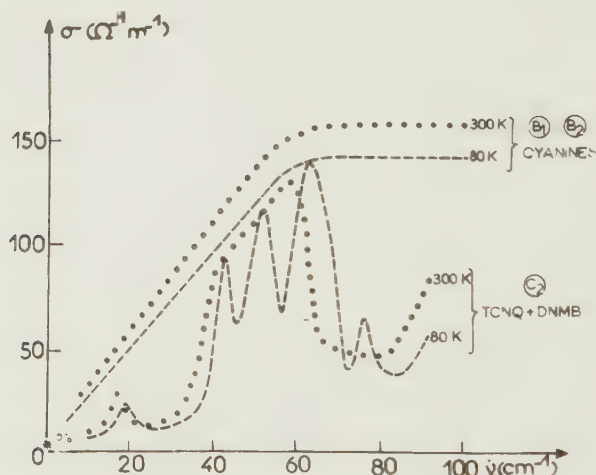


Figure 20 - Spectres d'absorption, dans l'infrarouge lointain, des échantillons les moins conducteurs (B_1 , B_2 et C_2). Les deux cyanines B_1 et B_2 sont caractérisées par les mêmes spectres.

Les tracés C_2 sont relatifs au sel simple triméthyl-1,2,3 benzimidazolium⁺...TCNQ⁻. Dans tous les cas, la conductivité statique σ_0 est très faible et le pointé correspondant est pratiquement confondu avec l'origine des coordonnées.

Dans le cas du triméthyl-1,2,3 benzimidazolium⁺...TCNQ⁻, l'étude de l'absorption infrarouge révèle un spectre de raies qui est bien résolu à 80 K.

A l'exception de ce dernier composé qui présente un spectre de raies, tous les échantillons examinés ont une conductivité qui augmente régulièrement lorsque la fréquence d'observation passe de 5 à 60 cm^{-1} (2.000 à 167 microns). Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été rapportés par T. Kondo, K. Siratori et H. Hinokuchi (71), et qui concernent également certains sels de TCNQ. Toutefois ces auteurs précisent qu'ils ont localisé une discontinuité sur la courbe d'absorption au voisinage de 36 cm^{-1} (278 microns). Ils concluent à l'existence d'une bande de conduction et interprètent la forte absorption enregistrée au delà de 36 cm^{-1} par des transitions de bande à bande.

Nous n'avons pas observé de phénomène aussi net dans le cas des produits que nous avons examinés. Néanmoins le sel triéthylammonium⁺...TCNQ⁻, TCNQ se singularise par la présence d'un palier qui s'étend de 50 à 60 cm^{-1} (200 à 176 microns), sur le spectre de conductivité tracé à 80 K . Il est possible que cette anomalie soit due à des transitions entre bande de valence et bande de conduction et que la barrière de potentiel correspondante soit mal définie à cause de l'état microcristallin de l'échantillon, et de diverses imperfections dans sa structure. Il est en effet connu que des variations de pression de 20 Kbars suffisent pour modifier, dans un rapport de un à deux, l'écart d'énergie qui sépare les deux bandes dans le cas des sulfure, séléniure et tellure de plomb.

Nous constatons que le comportement général de ces composés est opposé à celui qui caractérise les semiconducteurs minéraux comme le germanium. Dans ce dernier cas en effet, on observe une diminution du coefficient d'absorption lorsque la fréquence croît et lorsqu'elle excède la fréquence de collision (72).

II.3.5. Cristaux liquides.

Les cristaux liquides comportent, pour une certaine plage de températures, un état intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide habituel. Alors que la plupart des matériaux entrent directement de la phase liquide à la phase solide par refroidissement, les cristaux liquides présentent une mésophase, intermédiaire entre ces deux phases. La mésophase correspond à un état partiellement ordonné. Les molécules peuvent s'empiler en colonnes juxtaposées : mésophase smectique, ou se ranger bout à bout pour former des enchaînements juxtaposés : mésophase nématique.

La plage de températures où apparaît cette mésophase est très variable d'une substance à l'autre : 1 C pour le n-propyl-4'-éthoxybiphényl-4-carboxylate (état smectique de 102 à 103 C) et 42 C pour l'acide méthoxybiphénol-4-carboxylique (état nématique de 258 à 300 C) (73). Une même substance peut présenter successivement les états smectique et nématique.

Ces mésophases sont souvent accompagnées de teintes vives par réflexion de la lumière sur la substance. Les différents reflets colorés correspondent à chaque zone d'orientations identiques des molécules, variables avec la température.

Nous pensions possible d'observer une relation entre le spectre d'absorption infrarouge lointain de ces substances et leurs mésophases. Notre étude a porté sur le palmitate de cholestérol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_{27}\text{H}_{45}$ et le nonanoate de cholestérol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_{27}\text{H}_{45}$. L'épaisseur des échantillons était voisine de 0,25 mm. Après avoir déterminé les domaines de

températures des mésophases : 70 à 73 C pour le palmitate et 40 à 70 C pour le nonanoate, nous avons enregistré des spectres d'absorption depuis la température de fusion complète jusqu'à la température de l'azote liquide. Nous faisons plusieurs enregistrements dans la zone de mésophase. Les spectres obtenus ne permettent pas de déceler les modifications de structure. Pour les températures correspondant aux mésophases, il ne semble pas exister de lien entre l'absorption infrarouge lointain et la structure.

Ces produits ont la particularité de présenter une absorption à peu près constante entre 10 et 100 cm^{-1} quelles que soient la température et la fréquence considérées. Nous pensons préférable d'enregistrer des courbes de transmission en fonction de la température à fréquences fixes. Cela permettra de mieux déterminer l'influence de la température sur la transmission.

CHAPITRE III

C R I S T A U X A C T I V E S

PAR DES

I M P U R É T E S

III.1. INTRODUCTION.

III.1.1. Différents cas d'impuretés.

Le terme "impureté" revêt ici un sens plus large que son acception habituelle. Couramment, on appelle impureté, un élément ou une substance, qui se trouve présente sous forme de traces dans le matériau auquel on s'intéresse. Sa concentration est généralement inférieure à 1 %. Elle est répartie de façon aléatoire et sa présence se décèle par voie chimique ou spectrographique. Dans un cristal, l'impureté peut être interstitielle si le réseau est suffisamment ouvert, elle peut aussi se substituer à la substance étudiée. Il est pratiquement impossible de commander et de déterminer ponctuellement sa position dans l'édifice cristallin.

Dans ce chapitre, nous étendons le sens d'impureté aux dislocations, aux défauts de structure d'un cristal, ou encore au composé constituant jusqu'à 20 % d'un cristal mixte. En ce qui concerne les clathrates, nous appelons impuretés les molécules qui sont enfermées dans les cages du réseau hôte.

Notre définition de l'impureté peut se résumer ici par hétérogénéité de structure répartie sans périodicité dans un réseau cristallin.

III.1.2. Rappel de quelques processus d'absorption infrarouge dans les cristaux (74).

Considérons une vibration mécanique, ou onde élastique, de fréquence angulaire $\omega = 2\pi\nu$, qui se propage dans un cristal avec une certaine longueur d'onde élastique $\lambda = v/\nu$, proportionnelle à la vitesse de propagation. La quantité $q = 2\pi/\Lambda$ représente l'amplitude du vecteur d'onde $\vec{q}$ associé à la vibration élastique. La direction de $\vec{q}$ est celle dans laquelle se propage la perturbation. Λ prend toutes les valeurs discrètes $4d, 6d, \dots, L/2, \infty$ où d est la distance entre deux ions ou molécules et L la longueur de la rangée dans la direction considérée.

Les équations des mouvements des ions ou molécules en l'absence de toute force extérieure conduisent à $6n$ solutions possibles pour une même valeur $\vec{q}$, n étant le nombre d'ions ou molécules par maille du cristal. Ces $6n$ solutions se répartissent en $3n$ fréquences "optiques" (hautes fréquences) et $3n$ fréquences "acoustiques" (basses fréquences). Chaque famille de $3n$ fréquences comprend n fréquences longitudinales et $2n$ fréquences transversales. Le graphique représentant les $6n$ fréquences possibles en fonction de chaque valeur $\vec{q}$ pour une direction donnée, constitue la première zone de Brillouin des courbes de dispersion des vibrations d'un cristal. La Figure 21 représente ces courbes de dispersion dans le cas du bromure de potassium KBr et du diamant (75)(76). Ces courbes de dispersion, réparties en deux familles, sont appelées branches acoustiques et branches optiques, longitudinales ou transversales. Les branches optiques se

situent aux fréquences couvertes par l'infrarouge lointain pour $q = 0$, tandis que les branches acoustiques, issues de l'origine des coordonnées de la première zone de Brillouin, donc de fréquence nulle pour $q = 0$, ne sont pas directement observables.

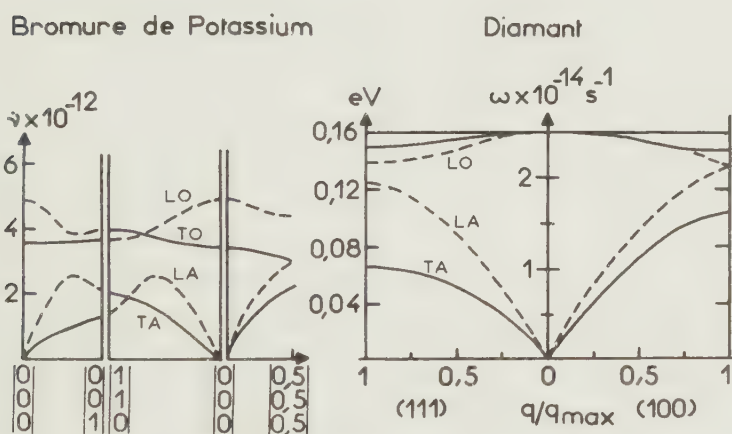


Figure 21 - Courbes de dispersion des fréquences élastiques dans le bromure de potassium et le diamant.

— : ondes transversales ,
 ---- : ondes longitudinales.

Des interactions sont possibles entre photons et phonons, c'est-à-dire entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques quantifiées. Ces interactions sont soumises aux principes de la conservation de l'énergie et de la conservation de la quantité de mouvement. Il en résulte que les longueurs d'ondes électromagné-

tiques étant beaucoup plus grandes que les longueurs d'ondes élastiques du cristal, il ne peut y avoir, en première estimation, échange d'énergie qu'à l'origine de la zone de Brillouin : $q = 2\pi/\Lambda = 0$. Comme les ondes électromagnétiques sont habituellement transversales, elles ne peuvent interagir qu'avec les phonons correspondant à l'origine des branches optiques transversales, de fréquence non nulle. Ce sont ces interactions que nous avons observées dans les cristaux purs. Il s'agit de processus à un phonon : il y a échange d'énergie entre un photon qui disparaît et un phonon qui apparaît, la conservation des vecteurs d'onde étant respectée.

En s'écartant de l'origine de la première zone de Brillouin, la dispersion des vecteurs d'onde $\vec{q}$ interdit l'interaction simple photon-phonon. En effet, la longueur d'onde électromagnétique est alors beaucoup plus grande que la longueur d'onde élastique et il n'y a plus conservation des vecteurs d'onde (77). Cependant, à l'extrémité de la zone de Brillouin, il y a en général une accumulation d'un grand nombre de modes élastiques, sur les mêmes fréquences. On montre, qu'en tenant compte de l'anharmonicité mécanique et électrique du cristal, on peut obtenir des processus à deux phonons. Le processus d'addition, où un photon donne naissance à deux phonons de sens inverses en disparaissant, concerne les deux branches optique et acoustique correspondantes. Il est peu sensible à la température. Le processus de différence, où un photon et un phonon acoustique disparaissent pour donner naissance à un phonon optique, varie comme la température. Ceci explique que l'absorption à 300 K des cristaux est essentiellement due à ce processus. Nous avons

observé pour la première fois au laboratoire sur un cristal d'iode de césium, dans l'infrarouge très lointain, que le refroidissement supprime cette absorption (supertransmission) (78).

III.2. CRISTAUX MINÉRAUX.

III.2.1. Absorption induite dans le bromure de potassium (79).

Les impuretés peuvent jouer un rôle important dans l'absorption des cristaux en infrarouge lointain (80 à 82). Elles induisent une absorption qui correspond au processus à un seul phonon à l'extrémité de la première zone de Brillouin. Ces interactions photon-phonon ne sont pas possibles dans un cristal pur.

Sous certaines conditions de masse et de force de liaison avec les atomes du réseau hôte, les impuretés suivent assez fidèlement l'agitation thermique du réseau cristallin. Une impureté peut être plus ou moins chargée, et alors capable d'émettre ou d'absorber une onde électromagnétique, révélant par conséquent les fréquences d'agitation thermique du réseau (83).

Les fréquences observées correspondent à la limite de la zone de Brillouin car il y a une accumulation de modes sur une même fréquence. Les impuretés très éloignées et réparties sans ordre émettent isolément comme les molécules d'un gaz chaud, ce qui supprime la règle de conservation du vecteur d'onde $\vec{q}$, qui n'est plus défini.

En principe, ces processus à un seul phonon, tout comme ceux rencontrés pour $q = 0$ à l'origine de la zone de Brillouin,

ne sont pas sensibles à la température. En refroidissant suffisamment les cristaux, on peut supprimer les processus d'absorption par combinaison d'un photon et de phonons, éliminant ainsi la quasi totalité de leur absorption (78). Le processus à un phonon induit par les impuretés subsiste et peut être observé. Nous avons pu modifier son intensité en modifiant la concentration en impuretés avant la fusion du cristal, ou en le broyant. La Figure 22 montre comment la supertransparence s'établit lorsqu'on refroidit un cristal de bromure de potassium.

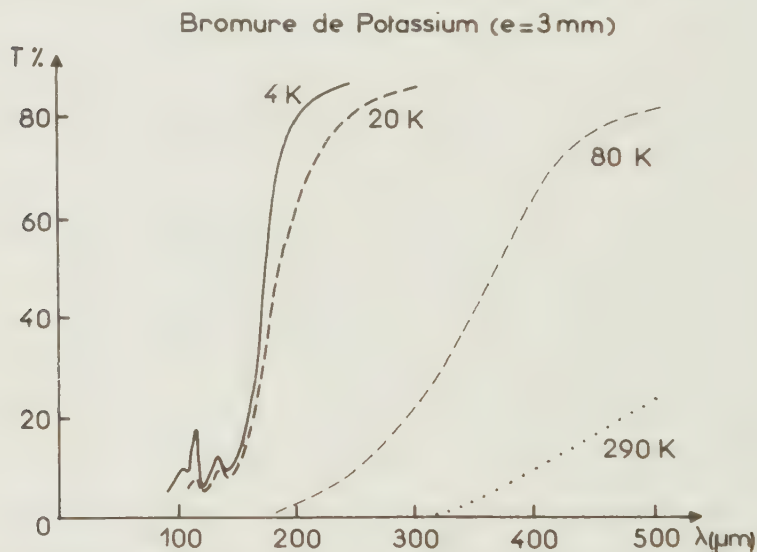


Figure 22 - Transmission d'un cristal de bromure de potassium à quatre températures différentes.

Nous avons comparé un certain nombre de pastilles et de cristaux de diverses origines, aux échantillons les plus transparents. Ces derniers nous ont permis de tracer une courbe idéale à partir de laquelle on a déterminé la contribution ΔK de l'absorption

des défauts, au coefficient d'absorption pour chaque échantillon.

Nous voyons sur la Figure 23 a relative aux monocristaux, et sur la Figure 23 b relative aux pastilles, que les courbes présentent des maximums secondaires d'absorption qui apparaissent toujours aux mêmes fréquences : $71,5 \text{ cm}^{-1}$ (140 microns), $83,5 \text{ cm}^{-1}$ (120 microns), et $93,5 \text{ cm}^{-1}$ (107 microns).

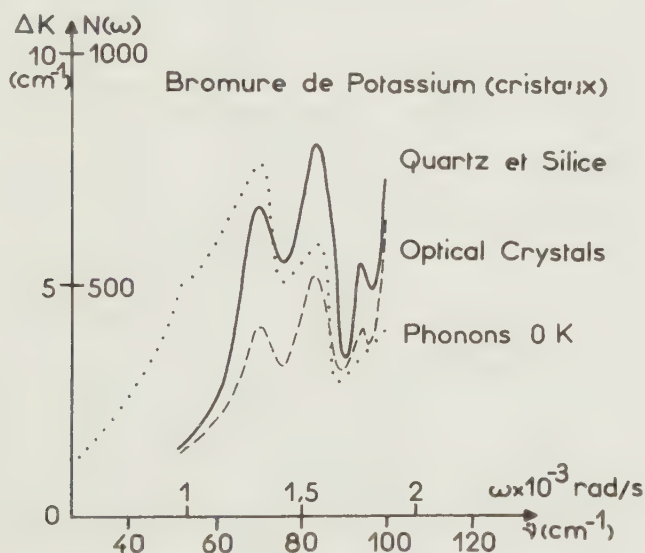


Figure 23 a - Coefficient d'absorption de deux cristaux de bromure de potassium de provenances différentes.

Les intensités de ces maximums sont variables suivant l'origine de l'échantillon. Les Figures 23 a et b, montrent également que chacun des deux premiers maximums coïncide exactement avec un maximum de densité de phonons, tracé d'après les données de Karo (84). Ceci conduit à attribuer ces maximums d'absorption à des transitions à un seul phonon, rendues actives par les impuretés. Ces deux raies disparaissent dans les échantillons les

plus purs, qui sont des poudres provenant de Merck ou de Prolabo RP.

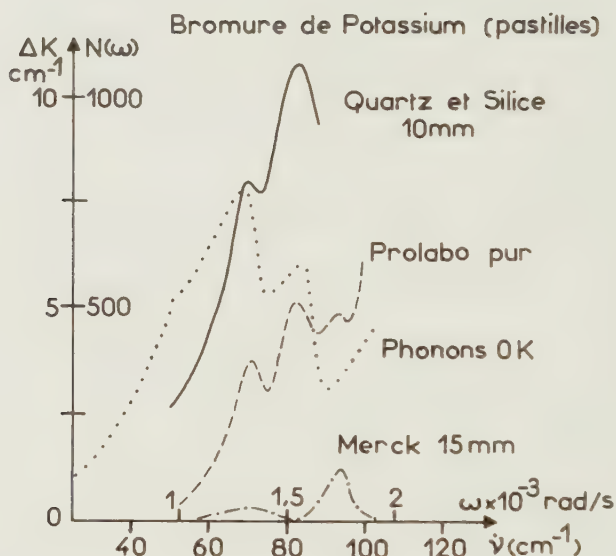


Figure 23 b - Coefficients d'absorption de trois pastilles de poudre de bromure de potassium de différentes provenances

La raie à $93,5 \text{ cm}^{-1}$ (107 microns), au contraire, subsiste et pourrait être expliquée par un processus d'addition indépendant de la température (85). Cependant on pense maintenant que cette raie est due aux traces d'ions chlore qui subsistent dans les cristaux les plus purs (86). Récemment encore, des cristaux d'iodure de potassium, fabriqués au laboratoire, ont présenté des raies d'impuretés (87). Il est possible que là aussi l'ion chlore soit en partie responsable de cette absorption. Nous ne pourrions conclure avec affirmation que lorsque les faits expérimentaux seront suffisamment nombreux.

III.2.2. Transitions électroniques dans l'éméraude.

Dans quelques cristaux minéraux, on a pu mettre en évidence des raies de transitions électroniques. Elles n'apparaissent parfois qu'au-dessous de la température de l'azote liquide, et sont intenses à la température de l'hélium liquide. Ces raies ont un comportement relevant d'un processus différent de ceux propres à l'agitation thermique du réseau. La variation d'intensité est notoirement différente entre les deux processus. Toutefois il est dans certains cas assez difficile de discerner le processus en cause (88).

Ce phénomène a d'abord été observé sur le nitrate hydraté de néodyme $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (78), puis sur le nitrate hydraté de samarium $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (89). D'autres composés ont été étudiés : des chlorures et fluorures de terres rares dont le chlorure de thulium Cl_3Tm (70), le chlorure de praséodyme Cl_3Pr et le fluorure de praséodyme F_3Pr (90) (91), le chlorure d'erbium Cl_3Er (92), les fluorures de lanthane F_3La , de cérium F_3Ce et de néodyme F_3Nd (88).

En référence à des travaux de fluorescence de Dieke et col. notamment (93 à 95), il a été possible d'avancer une identification des transitions électroniques observées dans l'infrarouge lointain. Les raies Raman d'origine électronique peuvent également servir à préciser cette identification (96). Cependant, l'identification de ces raies est délicate et n'est pas toujours définitive. Des mises au point technologiques sont nécessaires pour réussir à isoler convenablement ces processus d'absorption. Il est, en

particulier, nécessaire de contrôler rigoureusement l'effet Stark provenant de la matrice cristalline et de pouvoir le modifier (97). Le choix de la matrice est de première importance par son effet de décomposition possible des niveaux électroniques.

Pour notre part, nous avons observé des raies d'absorption infrarouge qui semblent attribuables à des transitions électroniques, dans des émeraudes synthétiques (98).

Nous avons disposé de trois échantillons *. Les émeraudes sont des béryls colorés en vert par des traces de chrome. Les béryls de formule générale $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ appartiennent au groupe de symétrie D_{6h}^2 ($C6/mcc$) du système hexagonal, avec deux molécules par maille (99) (100). On peut y distinguer des groupements tétraédriques SiO_4 associés par six en anneaux $(\text{SiO}_3)_6$ possédant un axe de symétrie d'ordre 6 (Figure 24). Les anneaux se superposent le long de cet axe pour former des cavités allongées où peuvent se loger des impuretés diverses telles que Na^+ , K^+ , Cs^+ , H_2O . A l'extérieur des anneaux, les atomes de béryllium et d'aluminium relient les colonnes entre elles comme le montre la Figure 24. Les atomes de chrome de l'émeraude se substituent probablement à quelques atomes d'aluminium.

Les échantillons sont taillés en cylindres de diamètre 5 mm et de longueur 10 mm, orientés parallèlement ou perpendiculairement à l'axe d'ordre 6.

* Les émeraudes sont fabriquées par les Etablissements GILSON à Campagne-lez-Wardrecques - 62.

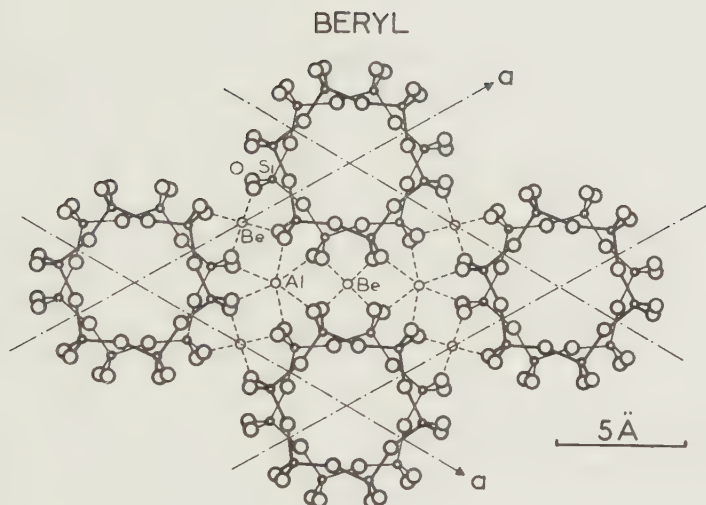


Figure 24 - Structure de l'émeraude en projection sur le plan $(0001), (100)$.

Les Figures 25 et 26 correspondent à des émeraudes bleutées taillées respectivement parallèlement et perpendiculairement, à l'axe senaire. La Figure 27 donne le spectre de transmission de l'émeraude vert franc taillée perpendiculairement à l'axe. Dans les trois cas la transmission augmente lorsque la fréquence diminue et tend vers un palier de 60 % quelle que soit la température. Il apparaît donc que les émeraudes sont complètement transparentes aux fréquences de l'ordre de 10 cm^{-1} (1000 microns). La perte de lumière s'explique par les deux réflexions, à l'entrée et à la sortie de l'échantillon, conditionnées par une constante diélectrique $\epsilon_{RO} \approx 5,3$, peu sensible à la température. Cette valeur de la

constante diélectrique a été déterminée en étudiant l'interférogramme du cylindre n° 1 de 10 mm. Obtenu avec un complexe de radiations comprises entre 5 cm^{-1} (2000 microns) et 60 cm^{-1} (167 microns) il donne une signature pour une différence de chemin optique $\Delta = 4,6 \text{ cm}$, d'où $2 n e = 4,6$; $n = 2,3$ et $T = (1 - R)^2 = 70 \%$ avec $R = \left[\frac{(n - 1)}{(n + 1)} \right]^2 = 0,16$. Pour les grandes fréquences, l'absorption générale augmente, surtout à température ordinaire, où les processus de différence à deux phonons semblent donc jouer un rôle assez important.

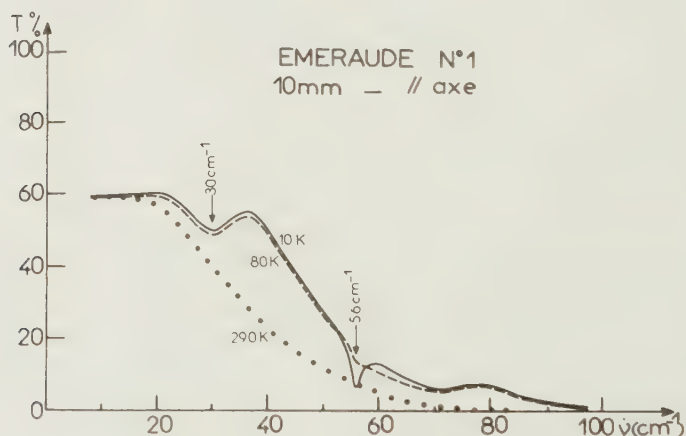


Figure 25 - Spectres de transmission, entre 5 et 100 cm^{-1} , d'un échantillon d'émeraude bleue taillée parallèlement à l'axe.

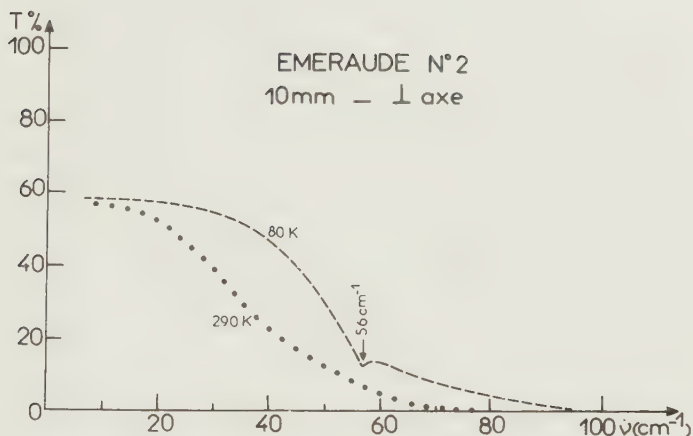


Figure 26 - Spectres de transmission, entre 5 et 100 cm^{-1} , d'un autre échantillon d'émeraude bleue, taillée perpendiculairement à l'axe.

Dans les trois émeraudes, une bande faible à 56 cm^{-1} (179 microns) apparaît à la température de l'azote liquide et son intensité augmente lorsqu'on refroidit davantage. Il s'agit sans doute d'une transition électronique de l'ion chrome. L'émeraude bleutée taillée perpendiculairement à l'axe (échantillon n° 2) ne présente que cette bande. L'émeraude bleutée taillée parallèlement à l'axe (échantillon n° 1) présente deux bandes supplémentaires à basse température, localisées vers 30 cm^{-1} (333 microns) et 74 cm^{-1} (135 microns). Leur intensité n'augmente guère lorsque la température passe de 80 à 10 K, et l'on peut suggérer qu'il

s'agit de bandes de différences entre niveaux électroniques.

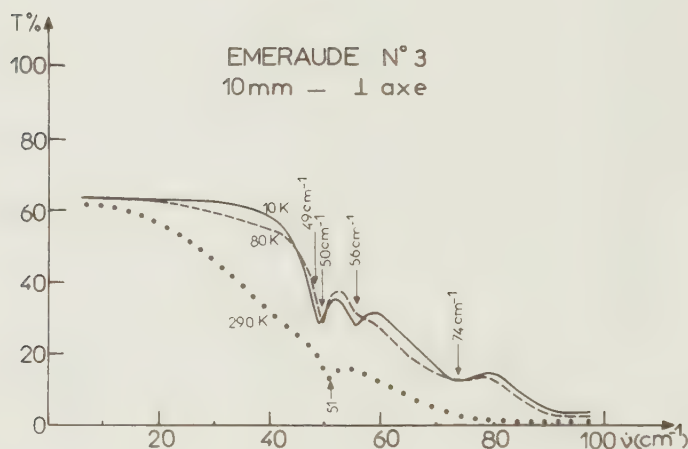


Figure 27 - Spectres de transmission, entre 5 et 100 cm^{-1} , d'un échantillon d'émeraude verte taillée perpendiculairement à l'axe.

La Figure 28 donne un schéma possible des niveaux électroniques qui seraient peut être attribuables à des paires d'ions chrome (97) (101).

L'émeraude vert franc (Figure 27), présente une bande supplémentaire située à 51 cm^{-1} (196 microns) à 290 K, qui se déplace à 49 cm^{-1} (204 microns) à 10 K. On peut l'attribuer à des vibrations localisées d'impuretés propres à cette émeraude.

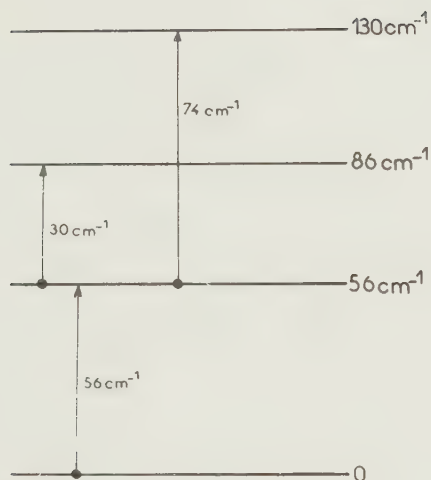


Figure 28 - Schéma possible des niveaux électroniques attribuables à des paires d'ions chrome.

En conclusion, les émeraudes synthétiques apparaissent remarquablement transparentes dans l'infrarouge lointain, même à température ordinaire, où l'on sait que les matériaux transparents sont rares. Pour conclure avec assurance de la nature des raies observées, l'étude de l'effet Zeeman serait nécessaire.

III.3. CRISTAUX ORGANIQUES.

III.3.1. Clathrates d'hydroquinone.

III.3.1.A) Propriétés.

On sait que les produits formés par l'hydroquinone avec

le gaz chlorhydrique HCl , l'hydrogène sulfuré H_2S , ou toute autre substance, sont des composés non stoechiométriques, s'expliquant par la structure qui caractérise l'hydroquinone β .

Cette structure décrite au paragraphe II.3.3.D, présente des cavités dont le diamètre serait de $7,5 \text{ \AA}$ si les atomes étaient ponctuels. Le diamètre effectif est d'environ $4 \text{ \AA}$ par suite de l'encombrement effectif des atomes de la paroi (55). La maille élémentaire contient neuf molécules d'hydroquinone déterminant trois cavités. Si l'on désigne par x le rapport du nombre des cavités occupées, au nombre total des cavités, la composition du clathrate est donnée par la formule $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, x\text{M}$.

Le clathrate apparaît stable si la molécule M est assez grande pour ne pas s'échapper de la cavité. L'expérience montre que pour une molécule sphérique, il suffit que son diamètre soit au moins égal à $2 \text{ \AA}$. L'argon, le krypton, et le xénon forment ainsi des clathrates d'hydroquinone, alors que l'hélium et le néon n'en forment pas (55). Par ailleurs la stabilité des clathrates diminue souvent lorsqu'on annule le taux de remplissage. Le centre local de symétrie peut encore subsister lorsque la molécule est assez petite pour qu'on puisse considérer sa rotation plus ou moins libre dans la cavité. Nous verrons que c'est le cas de HCl en particulier. Par contre, pour l'acétonitrile CH_3CN et le méthanol CH_3OH , la molécule non seulement ne peut pas tourner, mais la diffraction des rayons X a montré un allongement des cavités occupées dans la direction de l'axe ternaire (102).

III.3.1.B) Préparation et analyse des clathrates .

Les clathrates de HCl et H₂S sont formés par réaction du gaz sur une solution d'hydroquinone. Dans le cas de HCl, on utilise une solution dans l'éther ou le propanol normal, dans le cas de H₂S, on préfère une solution aqueuse. Pour les faibles taux d'occupation, on dilue HCl avec de l'hydrogène. Dans tous les cas on évite le barbotage qui conduit à l'obturation fréquente du tube d'amenée du gaz. On fait passer le gaz à faible hauteur au-dessus de la solution maintenue en mouvement par agitateur magnétique.

L'analyse de ces clathrates est effectuée par dissolution dans l'eau qui provoque la libération du produit occlus. L'acide chlorhydrique est dosé par acidimétrie. L'hydrogène sulfuré est chassé par distillation dans un courant de gaz carbonique CO₂ recueilli dans une solution d'iode en excès, et dosé en retour au thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃. Il est intéressant par ailleurs de doser aussi l'hydroquinone. On oxyde la solution par un excès d'iode, et l'iode restant est dosé à l'aide d'une solution arsénieuse.

III.3.1.C) Résultats publiés antérieurement à notre étude.

Personne n'avait encore publié le spectre d'absorption infrarouge lointain de l'hydroquinone β pure. Par recoupements sur un certain nombre de clathrates, les auteurs attribuaient la raie située vers 65 cm⁻¹ (154 microns) au réseau d'hydroquinone. L'une de nos premières préoccupations a été de faire cristalliser de l'hydroquinone β pure et d'en obtenir le spectre

d'absorption pour vérifier cette hypothèse, et savoir si la raie ne serait pas notablement modifiée. Le spectre d'absorption présenté au paragraphe II.3.3.D montre que cette raie se situe à une fréquence un peu plus basse, lorsque le cristal est pur. Cela paraît explicable par le fait que les molécules d'hydroquinone ne sont pas gênées dans leurs oscillations par d'autres molécules qui s'opposent à leur agitation.

Burgiel et Col. (103) ont mis en évidence une raie d'absorption dans l'infrarouge lointain avec l'argon Ar, le krypton Kr, le xénon Xe, l'oxyde de carbone CO, l'azote N₂, l'oxyde nitrique NO et l'oxygène O. Ils ont attribué cette raie à une vibration de translation. Dans tous les cas, excepté pour Xe et CO, la raie s'élargit et se déplace vers les grandes fréquences quand la température croît de 1,2 à 154 K, où elle devient à peine visible. Cette vibration de translation est considérée comme un va-et-vient dû à un rebondissement de la molécule piégée entre les parois de la cage. Les anglosaxons l'appellent "rattling". Les auteurs proposent une interprétation dans le cadre d'un potentiel de Pöschl-Teller (104). Ce potentiel s'écrit :

$$V(x) = \frac{h^2}{8 m d_o^2} \cdot \frac{a(a-1)}{\sin^2 \left[\left(\pi / d_o \right) (x - d_o/2) \right]}$$

où m est la masse de la particule en mouvement, d_o le diamètre disponible à la molécule pour se mouvoir dans la cage, h est la constante de Planck = 6,6.10⁻²⁷ erg⁻¹, a est un paramètre dépendant de la rigidité de la paroi, qui a été calculé et se trouve compris entre 16 et 110 selon les clathrates. La Figure 29 représente la valeur de ce potentiel pour différentes valeurs de a en *

fonction de la distance au centre de la cage. Les niveaux d'énergie pour ce potentiel sont donnés par $E_n = \left[\frac{h^2}{8md_0^2} \right] \cdot [a+n]^2 = B(a+n)^2$ avec $n = 0, 1, 2 \dots$. Les valeurs de B et de a sont déduites des fréquences des raies observées pour les transitions $n = 0 \rightarrow n = 1$ à 1,2 K et $n = 1 \rightarrow n = 2$ vers 25 K.

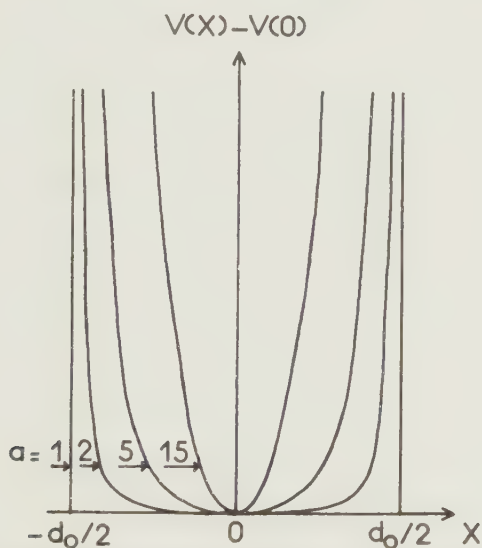


Figure 29 - Potentiel de Pöschl-Teller pour différentes valeurs du paramètre de rigidité des parois a (103).

Burgiel et col. ont calculé les chaleurs spécifiques des molécules considérées individuellement dans leurs cages, en négligeant les couplages rotation-translation des molécules diatomiques. Pour ces molécules ils ont limité le problème en ne considérant que la contribution de la chaleur spécifique apportée par la rotation gênée et le rattling. Les résultats convergent de façon satisfaisante vers les valeurs déjà connues, surtout vers les plus hautes températures : 300 K. Connaissant a et B, la forme de la raie de

'rattling' a été calculée pour différentes températures, en supposant les différents niveaux peuplés conformément à la distribution de Boltzman. Chaque transition est considérée avec un profil gaussien, conformément à la probabilité statistique attachée au grand nombre d'oscillateurs du système. La largeur est choisie égale à celle observée à 1,2 K, avec les probabilités de transition d'un oscillateur harmonique. Les résultats obtenus sont en accord avec les raies observées jusqu'à 100 K.

Allen a considéré les spectres des clathrates de l'hydroquinone avec SO_2 , l'acide bromhydrique HBr , l'hydrogène H_2 et l'acide chlorhydrique HCl , dans l'infrarouge lointain (105). Dans le cas de HCl dilué, il trouve deux bandes vers 18 cm^{-1} (555 microns) et 52 cm^{-1} (192 microns), avec une intensité qui augmente comme le taux d'occupation. La position de la première, sensible à la deutériation, qui fait passer de 0,79 à 1,29 la masse réduite est attribuée à la première transition de rotation pure. La deuxième raie serait peu sensible à la deutériation et proviendrait d'une vibration de translation, dont l'activité infrarouge résulte de son couplage avec la rotation. Ce couplage avec la rotation explique aussi que, pour un taux d'occupation très faible, la résonance rotationnelle s'observe à 18 cm^{-1} (555 microns) au lieu de 21 cm^{-1} (475 microns) pour la molécule libre. Pour un taux d'occupation de 77 %, la bande apparaît à 27 cm^{-1} (370 microns) et sa largeur passe de 10 à 26 cm^{-1} à 2 K. L'augmentation de la fréquence et de la largeur de la bande de rotation avec la concentration traduisent des interactions dipôle-dipôle entre les molécules piégées. Lorsque la température augmente, la largeur augmente encore et atteint 38 cm^{-1} à 18 K.

Par ailleurs la constante diélectrique statique du clathrate augmente avec la concentration en acide chlorhydrique et pour un taux de remplissage de 77 %, elle atteint 5,9 à 4,2 K. Les molécules d'acide chlorhydrique apportent alors une contribution, égale à 3,2 qu'on peut associer à l'absorption rotationnelle.

III.3.1.D) Etude de la première raie de rotation pure de l'acide
chlorhydrique dans l'hydroquinone

Il nous a paru intéressant d'étudier le spectre d'absorption de l'acide chlorhydrique à différentes températures, afin d'observer l'évolution de la raie de rotation de 11 K à 290 K.

Nous pouvons ainsi vérifier si sa position et son profil suivent une modification avec la température, conformément à la distribution de Boltzman, comme Burgiel l'a fait pour le rattling.

Dans le cas d'une molécule polaire de petites dimensions, telle que HCl, on peut penser qu'elle dispose d'assez de place dans la cavité du clathrate, pour que les six degrés de liberté qu'elle apporte correspondent à : deux degrés de liberté de rotation, un degré de liberté de vibration, et trois degrés de liberté de translation.

Nous avons cherché à préparer un clathrate aussi dense que possible en acide chlorhydrique afin d'avoir une répartition uniforme d'acide chlorhydrique dans toute la poudre.

La Figure 30 confirme les résultats d'Allen avec l'apparition à 11 K des deux raies à 25 cm^{-1} (400 microns) et 53 cm^{-1} (189 microns), attribuées à la rotation et à la translation. Maintenant que nous connaissons le spectre d'absorption de l'hydroquinone β

pure, Figure 17, il n'y a plus aucun doute sur le fait que la raie à 71 cm^{-1} (141 microns) pour 11 K , doit être attribuée au réseau. La présence des molécules occluses à un taux de 90% déplace la raie de 10% vers les grandes fréquences et double sa largeur.

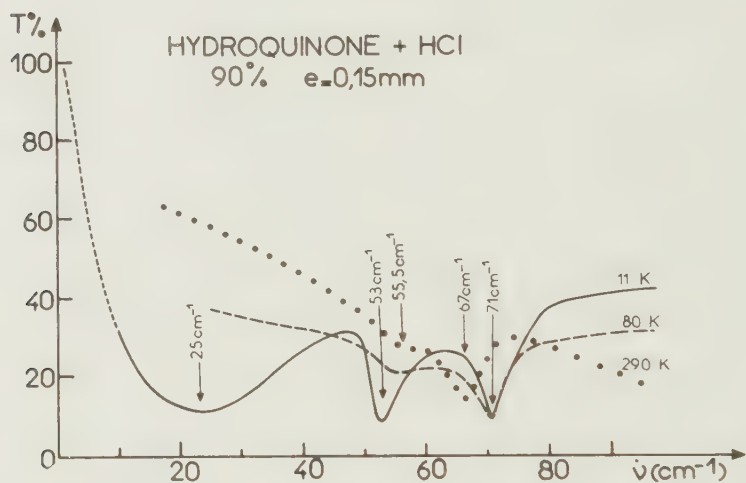


Figure 30 - Transmission d'un clathrate d'acide chlorhydrique dans l'hydroquinone β avec un coefficient de remplissage de 90% (poudre comprimée entre deux lames de quartz, $e = 0,15\text{ mm}$).

La raie attribuée à la translation se déplace légèrement vers les hautes fréquences lorsqu'on élève la température, et son intensité intégrée diminue et tend vers zéro à température ordinaire.

La raie de rotation n'est plus déterminée à 80 K, une absorption générale vers les basses fréquences subsiste simplement. A 300 K, le spectre de transmission tend vers le profil obtenu avec l'hydroquinone β pure.

La Figure 31 représente l'indice d'absorption k , partie imaginaire, au signe près, de l'indice de réfraction complexe $\bar{n} = n - jk$, du milieu, pour les trois températures considérées : 11 K, 80 K, 290 K. Par ailleurs la courbe en trait fort représente le coefficient d'absorption $K = -(\text{Log } T)/z$, exprimé en nepers. cm^{-1} , z étant l'épaisseur de la poudre comprimée.

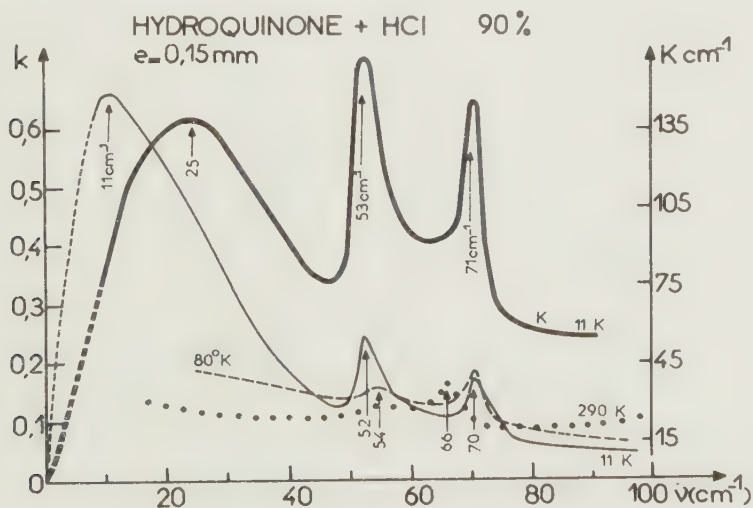


Figure 31 - Indice d'absorption k d'un clathrate d'acide chlorhydrique dans l'hydroquinone β avec un coefficient de remplissage de 90 % à 11, 80 et 290 K. La courbe en trait épais représente le coefficient d'absorption K en nepers. cm^{-1} à 11 K.

Nous voyons que dans le cas d'une raie large dont le coefficient d'amortissement $Q = \Delta\dot{V}/\dot{V}$ est supérieur à l'unité du fait de la basse fréquence considérée, la fréquence du maximum d'absorption, et la largeur de la raie, sont entièrement différentes suivant que l'on parle de l'indice d'absorption k , ou du coefficient d'absorption K . On sait que k est proportionnel à la probabilité de la transition entre niveaux d'énergie rotationnelle, tandis que $K = (2\omega k)/c$. Il en résulte que les courbes représentant le coefficient d'absorption seront renforcées du côté hautes fréquences, comme on le voit sur la Figure 31 pour les raies à 53 et 71 cm^{-1} (189 et 141 microns), et que la bande de basse fréquence, déjà dissymétrique par l'existence de la raie de rotation pure $J = 1 \rightarrow 2$ de l'acide chlorhydrique, sera encore plus étalée vers les hautes fréquences. De ce fait nos données expérimentales sont suffisantes pour discuter du maximum de K , mais insuffisantes en ce qui concerne l'indice d'absorption k : il faudrait des mesures dans l'infrarouge très lointain, au delà de 1000 microns, dont on ne dispose pas actuellement.

La Figure 32 représente les enveloppes des raies de rotation pure de l'acide chlorhydrique gazeux à 11, 80 et 290 K. Elles sont calculées dans les hypothèses suivantes. On suppose les cinq premières raies situées à : $\dot{V}_1 = 21 \text{ cm}^{-1}$: nombre d'ondes de la première transition de rotation pure de la molécule non perturbée, correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 475$ microns, $\dot{V}_2 = 41 \text{ cm}^{-1}$ (244 microns), $\dot{V}_3 = 61 \text{ cm}^{-1}$ (164 microns), $\dot{V}_4 = 81 \text{ cm}^{-1}$ (123,5 microns), $\dot{V}_5 = 101 \text{ cm}^{-1}$ (99 microns).

On adopte un profil de Lorentz déterminé, par une largeur à mi hauteur $\delta = 25 \text{ cm}^{-1}$, pour toutes les raies. Le coefficient d'amortissement $Q = \Delta\dot{\nu}/\dot{\nu}$ prend donc les valeurs 1,20 à 21 cm^{-1} ; 0,6 à 41 cm^{-1} ; 0,4 à 61 cm^{-1} ; 0,3 à 81 cm^{-1} et 0,25 à 101 cm^{-1} .

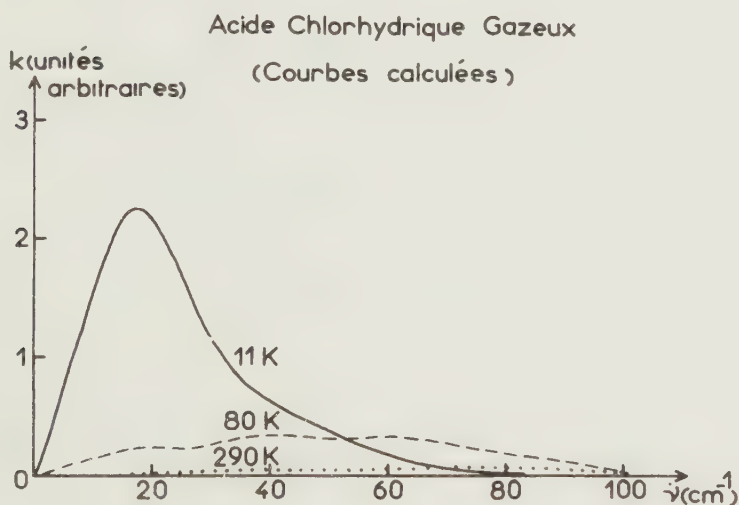


Figure 32 - Indice d'absorption k de l'acide chlorhydrique gazeux à 11, 80 et 290 K calculé dans l'hypothèse d'un profil de Lorentz, pour les raies de rotation pure $\dot{\nu}_1 = 21 \text{ cm}^{-1}$ $\dot{\nu}_2 = 41 \text{ cm}^{-1}$ $\dot{\nu}_3 = 61 \text{ cm}^{-1}$ $\dot{\nu}_4 = 81 \text{ cm}^{-1}$

L'équation de la courbe de Lorentz de chaque raie de rotation peut s'écrire : (106)

$$k = k_{\dot{\nu}} \Omega Q^2 / [(1 - \Omega^2)^2 + \Omega^2 Q^2] ,$$

où $k_{\dot{\nu}} = (2\pi\rho) / (n_{\nu} \cdot Q)$, est l'indice d'absorption calculé au

sommet de la raie, et $\Omega = \omega / \omega_i$ est la fréquence réduite ; ρ représente la force de l'oscillateur.

Pour obtenir $k\dot{\nu}_i$, il faut calculer les distributions de populations en molécules des différents niveaux d'énergie de rotation, en fonction de la température. Ces distributions sont des distributions de Boltzman aux températures considérées et

$$k\dot{\nu}_j = \frac{hc^3 B_{ij}}{2\pi^2 \Delta\nu} g_j \left(\frac{n_i}{g_i} - \frac{n_j}{g_j} \right), \quad (107)$$

avec $\dot{\nu}_J = (E_j - E_i) / hc$ où $E_i = hcBJ (J + 1)$
 $E_j = hcBJ (J + 1) (J + 2)$

soit $\dot{\nu}_j = 2B (J + 1)$
 et $n_i = (n / Q_r) g_i \exp (-E_i / kT)$ avec $\begin{cases} g_i = 2J + 1 \\ g_j = g_{i+1} \end{cases}$

$Q_r = \sum_{i=0}^n g_i \exp (-E_i / kT)$ est la fonction de partition

calculée aux trois températures considérées (108).

Les valeurs de Q_r sont rassemblées dans le tableau IV qui contient également les valeurs calculées de n_i aux trois températures suivantes : 11 K, 80 K et 290 K. Les n_i représentent les quantités de molécules occupant les différents niveaux d'énergie rotationnelle dans le système. Enfin le tableau V présente les probabilités de transitions $g_j \left(\frac{n_i}{g_i} - \frac{n_j}{g_j} \right)$ calculées aux trois températures et qui sont proportionnelles à $k\dot{\nu}_j$. Nous en avons déduit les courbes

T K	Q_r	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
11	1,195	0,86n	0,14n					
80	5,637	0,177n	0,366n	0,29n	0,13n			
290	20	0,05n	0,135n	0,185n	0,193n	0,166n	0,121n	0,08n

Tableau IV - La seconde colonne du tableau contient les valeurs calculées de la fonction de partition :

$$Q_r = \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i/kT), \text{ aux températures considérées : 11, 80 et 290 K.}$$

Les colonnes suivantes donnent le nombre de molécules dans chaque niveau d'énergie rotationnelle aux trois températures, déduit de la relation :

$$n_i = (n/Q_r) [g_i \exp(-E_i/kT)]$$

J	0	1	2	3	4	5	T K
$g_i = 2J + 1$	1	3	5	7	9	11	
$g_j = g_{i+1}$	3	5	7	9	11	13	
$g_j \left(\frac{n_i}{g_i} - \frac{n_j}{g_j} \right)$	2,44	0,2					11
	0,18	0,3	0,28	0,15			80
	0,015	0,04	0,06	0,08	0,1	0,05	290

Tableau V - Probabilités de transitions calculées à partir des poids statistiques et du nombre de molécules n_i des différents niveaux d'énergie rotationnelle.

d'absorption k résultant de la composition de toutes les raies calculées aux trois température : Figure 32

On voit que dans cette hypothèse la contribution des rotations pures est négligeable dès que les nombres d'ondes dépassent 50 cm^{-1} : les raies à 52 et 70 cm^{-1} (192 et 143 microns) ne sont pas dues à la rotation. Par ailleurs, la bande de basse fréquence disparaît progressivement lorsque la température augmente conformément à l'expérience. La position du maximum de k ne correspond pas exactement à la valeur observée au voisinage de 10 cm^{-1} (1000 microns), du fait de la simplicité du modèle. Il faudrait tenir compte des interactions entre rotations et vibrations de translation, qui tendent à diminuer la fréquence, et des interactions entre molécules d'acide chlorhydrique, qui agissent pour l'augmenter (105).

La raie à 53 cm^{-1} (189 microns) se déplace vers les hautes fréquences, s'élargit et disparaît quand la température augmente. On pourrait attribuer cette raie au 'rattling' observé par Burgiel (103) et appliquer ses méthodes de détermination de B et a . Nous supposons que la raie à 53 cm^{-1} (189 microns) à 11 K correspond à la transition $n = 0 \rightarrow n = 1$ et que celle à $55,5 \text{ cm}^{-1}$ (180 microns) à 80 K correspond à la transition $n = 1 \rightarrow n = 2$. Nous posons alors $B (2a + 1) = 53$ et $B (2a + 3) = 55,5$, ce qui donne $B = 1,25 \text{ cm}^{-1}$ et $a = 22$. Nous en déduisons les valeurs des niveaux d'énergie potentielle : $E_0 = 605 \text{ cm}^{-1}$, $E_1 = 650 \text{ cm}^{-1}$, $E_2 = 697 \text{ cm}^{-1}$ etc...

Ces résultats sur le clathrate d'hydroquinone à l'acide chlorhydrique peuvent être rapprochés de ceux obtenus par *

Von Holle et Robinson (109), qui ont étudié la molécule HCl dans des matrices de gaz rares à 1,5 K. Ils ont obtenu dans ces conditions, la première raie de rotation de HCl correspondant à la transition $J = 0 \rightarrow J = 1$ à diverses fréquences dépendant de chaque matrice. Les fréquences observées sont : 17 cm^{-1} (588 microns) dans l'argon, 18 cm^{-1} (556 microns) dans le krypton, et une fréquence comprise entre 16 et 19 cm^{-1} , selon la concentration, dans le xénon. En ce qui concerne la matrice au néon, ils n'ont trouvé aucune raie entre 16 et 30 cm^{-1} . Katz et col. avaient déjà observé cette sensibilité du spectre de rotation de HCl, à la matrice servant de support (110).

Pour notre part, nous comptons poursuivre et préciser cette étude de molécules piégées dans différents clathrates. Nous pensons en particulier aux clathrates formés avec l'eau, permettant d'enfermer à la fois deux sortes de molécules de dimensions différentes. Nous espérons ainsi mieux déterminer le rôle de l'environnement sur le comportement des molécules observées.

III. 3. 2. Cristaux mixtes organiques.

III. 3. 2. A) Introduction.

Nous avons cherché à obtenir des monocristaux organiques mixtes, pour examiner leurs spectres de transmission dans l'infrarouge lointain. Nous désirions savoir si ces cristaux sont aussi transparents que les cristaux purs, si des raies nouvelles apparaissent, et si une correspondance simple existe entre le spectre de transmission du cristal mixte, et les spectres des cristaux purs.

Mitra et col. (111) ont étudié des cristaux minéraux mixtes, trouvant deux sortes de comportements. Les cristaux mixtes à " un mode " présentent une raie située à une fréquence intermédiaire entre les deux raies correspondantes des cristaux purs. Les cristaux mixtes à "deux modes " gardent les deux raies aux mêmes fréquences qu'à l'état pur. Pour les cristaux à " un mode ", la fréquence de la raie varie avec la concentration entre les deux valeurs extrêmes, et dans les cristaux à " deux modes ", l'intensité de chaque raie est proportionnelle à la concentration du constituant correspondant.

III. 3. 2. B) Naphtalène - Durène.

Ces deux substances ayant des caractéristiques très proches, nous les avons utilisées pour tenter une syncristallisation. Le tableau VI donne quelques indications comparatives entre le Naphtalène et le Durène :

	Poids moléculaires	Fusion °C	Groupe de symétrie	Plan de clivage
Naphtalène	128,18	79	$P2_1/a$	001
Durène	134,21	80,22	$P2_1/a$	100

Tableau VI - Le naphtalène et le durène se différencient essentiellement par l'orientation de leurs plans de clivage facile, mais aussi par les paramètres de leurs mailles :
 $a = 8,34$; $b = 5,98$; $c = 8,68 \text{ \AA}$; $\beta = 122^\circ 49'$ pour le naphtalène ; $a = 11,57$; $b = 5,77$; $c = 7,03 \text{ \AA}$
 $\beta = 113^\circ 18'$ pour le durène.

Les essais de syncrystallisation ont été négatifs. Les spectres infrarouge obtenus correspondent à de simples mélanges : il y a superposition des spectres des produits purs. L'observation aux rayons X effectuée au laboratoire de cristallographie du Professeur Protas, a montré qu'il s'agissait de la juxtaposition de cristaux purs. Un cliché de cristal tournant portant sur quelques microns d'épaisseur ne comporte les raies de diffraction que d'un seul cristal pur. Entre Nicolls croisés, nous avons observé une polarisation uniforme de la lumière sur des échantillons d'un demi cm^2 à condition de les amincir à 1/10 mm d'épaisseur environ.

Ces observations permettent de conclure que lors de la cristallisation, des microcristaux de chacun des deux composés se raccordent assez bien pour conserver les plans de clivage et donner l'apparence d'un monocristal.

III. 3. 2. C) TGS-TGSe.

Connaissant les spectres de transmission du sulfate (47) et du séléniate de glycolle (112), nous avons fait cristalliser une solution à 90 % de séléniate et 10 % de sulfate de glycolle, afin d'étudier la transmission du cristal mixte. Le cristal obtenu contient 65 % de séléniate et 35 % de sulfate de glycolle. Il a son point de Curie situé à 31°C. Il s'agit donc bien d'un cristal mixte et non d'un mélange, le sulfate de glycolle pur ayant son point de Curie à 49°C et le séléniate à 22,5°C. La valeur enregistrée du point de Curie à 31°C est en accord avec les résultats de Fatuzzo et col. (113), pour cette concentration. Un mélange présenterait les deux points de Curie des cristaux purs, et non pas un seul point situé dans la zone de température intermédiaire.

Une lame taillée parallèlement à l'axe c_2 , épaisse de 60 microns, présente des raies intermédiaires entre celles des cristaux purs. Le tableau VII donne les fréquences observées à 80°K.

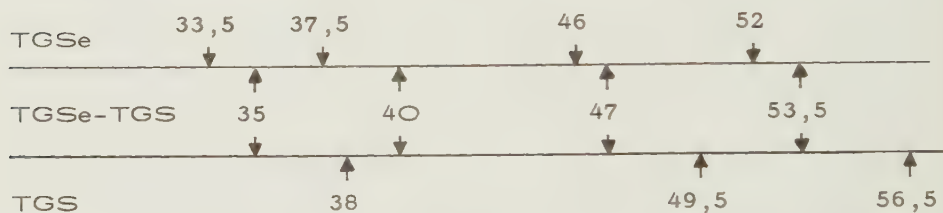


Tableau VII - Position des raies d'absorption de TGSe, TGS, et TGSe-TGS, dans l'échelle des fréquences exprimées en cm^{-1} .

Les trois fréquences à 35, 47 et $53,5 \text{ cm}^{-1}$ du cristal mixte semblent bien correspondre respectivement aux fréquences extrêmes : 33,5 - 38 ; 46 - 49,5 ; et 52 - $56,5 \text{ cm}^{-1}$ des cristaux purs. En ce qui concerne la raie à 40 cm^{-1} , nous ne pouvons pas encore l'identifier. De nouveaux échantillons de concentrations différentes nous permettront certainement d'en trouver l'origine. Dès à présent on peut penser que cette raie a un rapport avec celle à $37,5 \text{ cm}^{-1}$ du séléniate de glycolle, pour laquelle on ne trouve pas de correspondance évidente dans le sulfate de glycolle.

CONCLUSIONS

La spectrométrie infrarouge lointain constitue un moyen souvent efficace, pour étudier la dynamique des molécules ou des ions constituant les cristaux. La superposition fréquente de différents processus d'absorption rend difficile l'interprétation des spectres de transmission.

La température constitue un paramètre important dans l'absorption infrarouge des cristaux. Il est commode de faire varier la température pour préciser les processus d'absorption en présence. La plupart des cristaux deviennent plus transparents lors de l'abaissement de la température qui élimine le processus de différence de phonons, en partie responsable de l'absorption en dessous des fréquences fondamentales. Il devient alors possible de mettre en évidence les processus d'absorption à un seul phonon activés par des impuretés, puisqu'ils sont insensibles à la température.

A la température de l'hélium liquide, on peut observer des transitions électroniques d'ions concentrés et disposés régulièrement comme dans les halogénures de terres rares, ou dilués et dispersés au hasard dans le cristal comme le chrome dans l'émeraude.

Généralement les raies externes des cristaux moléculaires s'affaiblissent et se déplacent vers les hautes fréquences quand on abaisse la température. Sauf dans le cas où leur coefficient de

dilatation est négatif, les cristaux se contractent au refroidissement et les forces de liaisons augmentent.

Nous n'avons pu observer toutes les raies externes prévues dans le naphthalène et l'imidazole. Une explication reste à trouver.

Les premières études des clathrates montrent la possibilité d'examiner des molécules quasi libres dans le cristal et conduisent à une approche expérimentale à l'étude de la dynamique des liquides.

BIBLIOGRAPHIE .

- (1) A. HADNI - L'Infrarouge Lointain - Presses Universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien)- Paris (1969) 11
- (2) A. HADNI - Contribution à l'étude théorique et expérimentale de l'infrarouge lointain - Thèse, Masson et Cie éditeurs (1956) - Ann. Phys. 13 série 1 (1956) 234
- (3) A. HADNI - Rôle du récepteur dans la détermination des éléments d'un spectromètre à réseau, application à l'infrarouge lointain ($20 \text{ microns} < \lambda < 1000 \text{ microns}$) - Ann. Phys. 13 série 1 (1956) 765
- (4) P. POINSOT, X. GERBAUX, P. STRIMER et A. HADNI Spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain, étude du titanate de baryum, du quartz et de l'eau liquide - Comptes Rendus 233 (1961) 2049
- (5) A. HADNI - L'élargissement actuel du domaine des applications de l'infrarouge lointain - Ann. Phys. 9 (1964) 9
- (6) H. WENDLING - Contribution à l'étude de la liaison hydrogène. Absorption des liquides dans l'infrarouge lointain - D. E. S. - Nancy (1967)
- (7) A. HADNI, C. BOUSTER, E. DECAMPS, J.-M. MUNIER et P. POINSOT - Spectres d'absorption de quelques composés minéraux et organiques dans l'infrarouge lointain (50-1000 microns - Colloque de Lyon (1961) - Publication du G.A.M.S., Muray Print Ed., Paris 3 (1962) 11

- (8) B. WYNCKE, A. HADNI et X. GERBAUX - Spectres infrarouge lointain de monocristaux organiques monocliniques à température ambiante et à température de l'azote liquide.
J. Phys. 31 (1970) 893
- (9) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared - Pergamon Press Ed. , Oxford, (1967) 94
- (10) A. HADNI- L'infrarouge lointain. Presses Universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 124
- (11) D. E. WILLIAMSON - Cone Channel Condenser Optics - J. Opt. Soc. America 42 (1952) 712
- (12) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared - Pergamon Press Ed., Oxford, (1967) 115
- (13) A. HADNI et R. THOMAS - Calculateur analogique pour spectrométrie à transformation de Fourier dans l'infrarouge lointain - Optics Com. 1 (1969) 9
- (14) J.P. LAMBERT - Sur quelques applications du calcul numérique à l'optique - D.E.S Nancy (1967)
- (15) J.W. COOLEY et J.W. JUCKEY - An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series.
- (16) J.P. SCHEIDECKER - Utilisation de la méthode de Cooley et Tuckey pour le calcul rapide de la transformée de Fourier - Meudon (1967)
- (17) J. CONNES - Recherches sur la spectroscopie par transformation de Fourier - Thèse Paris (1960)

- (18) J. LEGRAS - Précis d'analyse numérique- Dunod Ed.,
Paris, (1963), 152
- (19) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses Universitaires
de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 102
- (20) M. MALINEAU - Thèse 3° cycle, Nancy, (1971)
- (21) R. W. G. WYCKOFF - Crystal structures - Interscience
Publishes 1 (1965) 25
- (22) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the
Study of the Infrared - Pergamon Press Ed. (1967) 561
- (23) C. BOUSTER, J. CLAUDEL, X. GERBAUX et A. HADNI -
Spectres d'absorption de la cuprite entre 30 et 250 microns à
température ordinaire et à température de l'hélium liquide -
Ann. Phys. 8 (1963) 299
- (24) C. CARABATOS et B. PREVOT - Rigid ion model lattice
dynamics of cuprite (Cu_2O) - Communication personnelle.
- (25) R. W. G. WYCKOFF - Crystal structures - Interscience
Publishes 1 (1965) 331
- (26) J.P. MATHIEU - Spectres de vibration et symétrie des mo-
lécules et des cristaux - Herman et Cie Paris (1945)
- (27) M. PASTERNAK - Infrared absorption spectrum of cuprous
oxide - Opt. Spectr. 6 (1959) 64
- (28) G. PANNETIER - Chimie Générale ; Atomistique, liaisons
chimiques - Masson et Cie Ed., Paris, (1966), 380

- (29) LANDOLT - BORNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik - Chemie - Astronomie - Geophysik und Technik - Atom-und Molekularphysik - 4T. Kristalle - Springer-Verlag Berlin 1 (1955) 169
- (30) P.W. ALLEN et L.E. SUTTON - Tables of interatomic distances and molecular configurations obtained by electrons diffraction in the gas phase - Acta. Cryst. 3 (1950) 46
- (31) X. GERBAUX et A. HADNI - Spectre d'absorption de SnI_4 dans l'infrarouge lointain - J. Phys. 23 (1962) 877
- (32) J.P. HERBEUVAL - Etude de quelques composés minéraux dans l'infrarouge lointain - D. E. S. - Nancy (1966)
- (33) A. HADNI - E. DECAMPS et J.P. HERBEUVAL - Spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain de cristaux moléculaires à molécules tétraédriques ou pyramidales - J. Chim. Phys. 65 (1968) 859
- (34) H. STAMMREICH, R. FORNERIS et T. TAVARES - Raman spectra and force constants of GeI_4 and SnI_4 - J. Chem. Phys. 25 (1956) 1278
- (35) G. HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules - Van Nostrand Company, New York (1956) 319
- (36) J. LECOMTE - Spectroscopie dans l'infrarouge - Handbuch der Physik - Springer-Verlag Berlin (1958) 343
- (37) B. WYNCKE - Spectres dans l'infrarouge lointain des vibrations externes de quelques cristaux aromatiques - Thèse * Nancy (1970)

- (38) A. HADNI, C. JANOT et E. DECAMPS - Spectrométrie dans l'infrarouge lointain (50 à 350 μ) - Rev. Opt 38 (1959) 463
- (39) A. HADNI, C. BOUSTER, E. DECAMPS, J.M. MUNIER et P. POINSOT - Spectres d'absorption de quelques composés minéraux et organiques dans l'infrarouge lointain (50 -1000 microns). Publication du G.A.M.S. Muray Print Paris 3 (1962) 11
- (40) A. HADNI - L'élargissement actuel du domaine des applications de l'infrarouge lointain - Ann. Phys. 9 (1964) 9
- (41) B. WYNCKE, A. HADNI, D. CHANAL et E. DECAMPS - Sur l'absorption des cristaux organiques dans l'infrarouge lointain et les vibrations externes des molécules -Ann. Phys. 2 (1967) 123
- (42) B. WYNCKE, A. HADNI, H. WENDLING, X. GERBAUX, P. STRIMER et G. MORLOT - Spectres d'absorption d'un cristal d'acide benzoïque en lumière polarisée à la température de l'hydrogène liquide et à température ordinaire - J. Phys. 29 (1968) 851
- (43) A. HADNI, B. WYNCKE, G. MORLOT et X. GERBAUX - Translational frequencies of molecules in Naphtalene, Durene and Anthracene Single Crystals at low Temperatures - J. Chem. Phys. 51 (1969) 3514
- (44) B. WYNCKE, A. HADNI et X. GERBAUX - Spectres infrarouge lointain de monocristaux organiques monocliniques à température ambiante et à température de l'azote liquide - J. Phys. 31 (1970) 893

- (45) I. HARADA, T.H. SHIMANOUCI, Normal vibrations and intermolecular force of crystalline benzene and naphthalene - J. Chem. Phys. 44 (1966) 2016
- (46) G. PANNETIER - Chimie Générale ; Atomistique, liaisons chimiques - Masson et Cie Ed., Paris, (1966) 366
- (47) A. HADNI, D. GRANDJEAN, F. BREHAT, J. CLAUDEL X. GERBAUX, P. STRIMER, R.H. THOMAS, F. VERMILLARD et R. THOMAS - Constantes optiques du sulfate de glycolle de l'infrarouge proche à l'infrarouge lointain, application à la pyroélectricité - J. Phys. 30 (1969) 377
- (48) A. HADNI, D. GRANDJEAN, J. CLAUDEL et X. GERBAUX - Dispersion de la constante diélectrique du sulfate de glycolle dans l'infrarouge très lointain - J. Phys. 31 (1970) 899
- (49) J.M. ROBERTSON et T.H. GOODWIN - The crystal and molecular structure of benzoic acid - Acta Cryst. 8 (1955) 157
- (50) X. GERBAUX et A. HADNI - Lattice vibrations of Pyrazine Crystal - J. Chem. Phys. 49 (1968) 955
- (51) P.J. WHEATLEY - The Crystal and Molecular Structure of Pyrazine - Acta Cryst. 10 (1957) 182
- (52) M. ITO et T. SHIGEOKA - Lattice vibrations of pyrazine crystals - J. Chem. Phys. 44 (1966) 1001
- (53) S. MARTINEZ - CARRERA - The Crystal Structure of Imidazole at -150° C - Acta Cryst. 20 (1966) 783

- (54) C. PERCHARD et A. NOVAK - Far infrared spectra and hydrogen-bond Frequencies of Imidazole - J. Chem. Phys. 48 (1968) 3079
- (55) D.E. PALIN et H.M. POWELL - The Structure of molecular compounds.
- Part III Crystal structure of addition complexes of quinol with certain volatile compounds - J. Chem. Soc. (1947) 208
- Part VII Compound formed by the inert gases - J. Chem. Soc. (1950) 298
- Part VIII The compound of Krypton and Quinol - J. Chem. Soc. (1950) 300
- Part IX A compound of Xenon and Quinol - J. Chem. Soc. (1950) 468
- (56) C. BARTHEL, X. GERBAUX et A. HADNI - Spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain des clathrates de l'hydroquinone β avec HCl, H₂S, CH₃CN et CH₃OH à basses températures- Spectrochimica Acta 26A (1970) 1183
- (57) D.F. EVANS et R.E. RICHARDS - Heats of formation of GeBr₄ and GeI₄. J. Chem. Soc. (1952) 3932
- (58) JOFFE - Physics of Semiconductors - Inforsarch LTD (1960)
- (59) R. BUVET et J. PERICHON - Electrochimie dans les milieux semi-conducteurs et chimie de l'électron en solution - Bull. Soc. Fr. Elec. 4 (1963) 40

- (60) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses Universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 62
- (61) X. GERBAUX, A. HADNI, M. HEIDER, M. JOZEFOWICZ, D. LABARRE, J. NEEL - Relation entre la conductivité électrique statique de quelques composés organiques et leur absorption dans l'infrarouge lointain - J. Chim. Phys. 67 (1970) 684
- (62) M. JOZEFOWICZ, L.T. YU, M.S. BORREDON, R. BUVET - Etude expérimentale de la conductivité en courant continu des complexes macromoléculaires - J. Polymer Sci. 16 (1967) 2931
- (63) M. JOZEFOWICZ, L.T. YU, G. BELORGEY et R. BUVET - Conductivité électronique et propriétés chimiques des polyanilines oligomères - J. Polymer Sci. 16 (1967) 2943
- (64) R. de SURVILLE, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET - Products of the catalytic oxidation of aromatic amines - Ann. Chim. 2 (1967) 1
- (65) D. LABARRE, M. JOZEFOWICZ - Polymères conducteurs organiques filmogènes à base de polyaniline - Comptes Rendus 269 (1969) 964
- (66) M. HEIDER, P. LOCHON et J. NEEL - Conductivité électrique de quelques colorants appartenant au groupe des cyanines - Comptes Rendus 267 (1968) 797
- (67) P. DUPUIS et J. NEEL - Conductivité électrique de quelques nouveaux complexes du tétracyanoquinodiméthane - Comptes Rendus 265 (1967) 777

- (68) R. BUVET, P. DUPUIS, J. NEEL et J. PERICHON -
Préparation et étude des associations salines qui se forment
entre les cations ammonium quaternaires organiques et l'anion
radical obtenu par réduction du tétracyanoquinodiméthane -
Bull. Soc. Chim. (1969) 3991
- (69) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the
Study of the Infrared - Pergamon Press Ed., Oxford (1967)
379
- (70) A. HADNI, B. WYNCKE, P. STRIMER, E. DECAMPS
et J. CLAUDEL - Matériaux transparents dans l'infrarouge
lointain (50 - 1600 microns) - Application aux Masers Opti-
ques - III Confer. Intern. d'Electron. Quant. - Dunod Ed.
Paris (1963) 731
- (71) T. KONDOW, K. SIRATORI, H. HINOKUCHI - Far infra-
red Spectra of TCNQ Complexes - Their Electronic Structures -
J. Phys. Soc. Japan 23 (1967) 98
- (72) E. DECAMPS et A. HADNI - Etude de substances transpa-
rentes dans l'infrarouge lointain (50 - 2500 μ) - Comptes
Rendus 250 (1960) 1827
- (73) G.W. GRAY - Molecular Structure and the properties of li-
quid Crystals - Academic Press - LONDON (1969)
- (74) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses Universitaires
de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 130
- (75) A.D.B. WOODS, B.N. BROCKHOUSE, R.A. COWLEY
et W. COCHRAN - Lattice dynamics of alkali halide crystals-
II, Experimental Studies of KBr and NaI - Phys. Rev. 131
(1963) 1025

- (76) J.R. HARDY et S.D. SMITH - Two phonons infrared Lattice absorption in diamond - Phil. Mag. 6 (1961) 1163
- (77) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses Universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 172
- (78) A. HADNI, J. CLAUDEL, E. DECAMPS, X. GERBAUX et P. STRIMER - Spectres d'absorption de monocristaux dans l'infrarouge lointain ($50 - 1600 \mu$) à la température de l'hélium liquide : iodure de césium, quartz, germanium et nitrate de néodyme - Comptes Rendus 255 (1962) 1595
- (79) A. HADNI, G. MORLOT, X. GERBAUX, D. CHANAL, F. BREHAT et P. STRIMER - Absorption induite dans l'infrarouge lointain par les impuretés et les défauts d'un solide - Comptes Rendus 260 (1965) 4973
- (80) S.D. SMITH et J.R. HARDY - Activation of single phonon infrared lattice absorption in neutron irradiated diamond - Phil. Mag. 5 (1960) 1311
- (81) P.G. DAWBER, R.J. ELLIOT - Theory of optical absorption by vibrations of defects in silicon - Proc. Phys. Soc. 81 (1963) 453
- (82) A. J. SIEVERS - Far infrared resonance states in silver - activated potassium halide crystals - Phys. Rev. Letters 13 (1964) 310
- (83) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses Universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 181

- (84) A.M. KARO, J.R. HARDY - Lattice dynamics and specific heat data for rocksalt - structure alkali halides - Phys. Rev. 129 (1963) 2024
- (85) A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, G. MORLOT et J.M. MUNIER - Sur le comportement différent des cristaux et des verres dans l'absorption de l'infrarouge lointain (40 - 1500 μ) à la température de l'hélium liquide - Applied Optics 4 (1965) 487
- (86) G. MORLOT - Absorption intrinsèque et extrinsèque de quelques cristaux ioniques dans l'infrarouge lointain - Thèse , Nancy (1969) 102
- (87) G. VILLERMAIN LECOLIER - Sur le rôle des impuretés dans l'infrarouge lointain - Thèse 3^e cycle, Nancy, (1970) 49
- (88) A. HADNI, P. STRIMER et F. VERMILLARD - Sur les raies de basse fréquence du fluorure de praséodyme et d'autres fluorures de terres rares observées par absorption dans l'infrarouge lointain - Comptes Rendus 269 (1969) 1113
- (89) A. HADNI et P. STRIMER - Transitions électroniques dans l'infrarouge lointain - Comptes Rendus 257 (1963) 398
- (90) A. HADNI, X. GERBAUX, G. MORLOT et P. STRIMER - Far infrared Electronic Transitions in Rare Earth and Transition Elements Ions Embedded in Crystals - Japanesse J. Appl. Phys. 4 (1965) 574

- (91) A. HADNI et P. STRIMER - Sur l'absorption et le dichroïsme dans l'infrarouge lointain d'un monocristal de fluorure de praséodyme à basse température - Comptes Rendus 265 (1967) 811
- (92) A. HADNI et P. STRIMER - Spectres d'absorption du chlorure d'erbium et du chlorure de dysprosium dans l'infrarouge lointain - Comptes Rendus 267 (1968) 400
- (93) G.H. DIEKE et R. SAURUP - Fluorescence spectrum of PrCl_3 and the levels of the Pr^{+++} ion - J. Chem. Phys. 29 (1958) 741
- (94) G.H. DIEKE et S. SINGH - Absorption and fluorescence spectra with magnetic properties of ErCl_3 - J. Chem. Phys. 35 (1961) 555
- (95) J.W. RAKESTRAW et G.H. DIEKE - Spectra and energy levels of Er^{+++} in YCl_3 - J. Chem. Phys. 42 (1965) 873
- (96) J.T. HOUGEN et S. SINGH - Electronic Raman effect in Pr^{+++} ions in single crystals of PrCl_3 - Phys. Rev. Letters 10 (1963) 406
- (97) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses Universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 218
- (98) X. GERBAUX et A. HADNI - Spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain de trois émeraudes - J. Chim. Phys. 67 (1970) 1674

- (99) A. BETEKHTINE - Trad. Fr. : G. DAVIDON, E. FRIDMAN, A. GORODINSKI et Y. VASSILEVSKI - Manuel de Minéralogie descriptive - Ed. MIR- Moscou (1968) 540
- (100) W.A. DEER, R.A. HOWIE et J. ZUSSMAN - Rock forming minerals Vol 1 : Ortho- and Ring-Silicates - Longmans (1962) 256
- (101) A. HADNI - Far Infrared electronic transitions in ions and pairs of ions - Phys. Rev. 136 A (1964) 758
- (102) D.E. PALIN et H.M. POWELL - The structure of molecular compounds - Part V. The clathrate compound of quinol and methanol - J. Chem. Soc. (1948) 571
- (103) J.C. BURGIEL, H. MEYER et P.L. RICHARDS - Far infrared Spectra of gas molecules trapped in β quinol clathrates - J. Chem. Phys. 43 (1965) 4291
- (104) G. POSCHL et E. TELLER - Quantum mechanics of the anharmonic oscillator - Z. Physik 83 (1933) 143
- (105) S.J. ALLEN JR - Far infrared spectra of HCl trapped in the β quinol clathrate - J. Chem. Phys. 44 (1966) 394
- (106) A. HADNI - L'infrarouge lointain - Presses universitaires de France - Collection SUP (Le Physicien) Paris (1969) 159
- (107) G. BRUHAT - Cours de Physique Générale - Optique 6° Ed. revue et complétée par A. KASTLER - Masson et Cie Paris (1965) 951 et 955

- (108) G. HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure I - Spectra of diatomic molecules - Van Nostrand Company New (1967) 125
- (109) W.G. VON HOLLE et D. W. ROBINSON - Far infrared spectra of HCl in solid Ar and Kr - J. Chem. Phys. 53 (1970) 3768
- (110) B. KATZ, A. RON et O. SCHNEPP - J. Chem. Phys. 46 (1967) 1926
- (111) I.F. CHANG et S.S. MITRA - Application of a modified Random-element-isodisplacement model to long-wavelength optic phonons of mixed crystals - Phys. Rev. 172 (1968) 924
- (112) D. GRANDJEAN, J. CLAUDEL, F. BREHAT, A. HADNI, P. STRIMER et R. THOMAS - Constantes optiques du séléniate de glycolle de l'infrarouge proche à l'infrarouge lointain et dans le domaine radioélectrique.- J. Phys. 31 (1970) 471
- (113) E. FATUZZO et R. NITSCHÉ - Ferroelectric properties of mixed crystals of triglycine sulfate-seleniate - Z. Electrochemie 63 (1959) 970

TABLE DES SPECTRES

DE TRANSMISSION

1- Vapeur d'eau (10 à 100 cm^{-1})	p.28
2- Cuprite (50 à 200 cm^{-1})	p.33
3- Iodure d'étain (20 à 500 cm^{-1})	p.37
4- Iodure d'étain (50 à 125 cm^{-1})	p.38
5- Naphtalène, Durène, Anthracène (Tableau; 20 à 130 cm^{-1})	p.41
6- Acide benzoïque (Tableau; 20 à 45 cm^{-1})	p.44
7- Pyrazine (30 à 90 cm^{-1})	p.46
8- Imidazole (10 à 80 cm^{-1})	p.49
9- Hydroquinone (10 à 100 cm^{-1})	p.52
10- Polyaniline, sel de TCNQ (Conductivité; 10 à 100 cm^{-1})	p.60
11- Cyanines, sel de TCNQ (Conductivité; 5 à 100 cm^{-1})	p.62
12- Bromure de potassium (20 à 100 cm^{-1})	p.74
13- Bromure de potassium (50 à 100 cm^{-1})	p.75
14- Bromure de potassium (50 à 100 cm^{-1})	p.76
15- Emeraude (5 à 100 cm^{-1})	p.80
16- Emeraude (5 à 100 cm^{-1})	p.81
17- Emeraude (5 à 100 cm^{-1})	p.82
18- Clathrate d'hydroquinone avec l'acide chlorhydrique (5 à 100 cm^{-1})	p.90



NOM DE L'ETUDIANT : GERBAUX Xavier

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 2 avril 1971

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



[Handwritten signature]
J.R. HENRIOT

— Achevé d'imprimer à l'A.D.U., 3, rue Sellier — 54 — NANCY —
— Dépôt Légal n° 815 — Université de Nancy I Editeur — 2ème trimestre 1971 —

